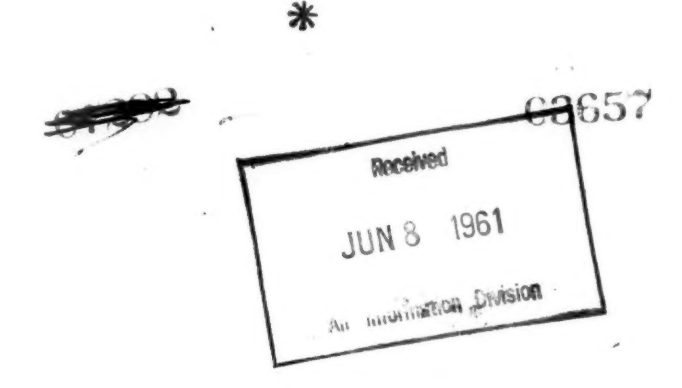
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

СВОДНЫЙ ТОМ

*



№ 9 1961
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

А. ОБЩИЙ ОТДЕЛ 9А1
Б. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие вопросы 9Б1
Некоторые вопросы субатомного строения вещества. Превращения ядер 9Б2
Атом 9Б29
Молекула. Химическая связь. Молекулярные спектры 9Б41
Кристаллы 9Б134
Газы. Жидкости. Аморфные тела 9Б260
Радиохимия. Изотопы 9Б288
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Фазовые переходы. Физико-химический анализ 9Б318
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ 9Б424
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотографического процесса 9Б507
Растворы. Теория кислот и оснований . . . 9Б527
Электрохимия 9Б562
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 9Б600
Химия коллоидов. Дисперсные системы . . . 9Б636
В. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 9В1
Г. КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ 9Г1
Д. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие вопросы 9Д1
Анализ неорганических веществ 9Д39
Анализ органических веществ 9Д154
Е. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ . . 9Е1
Ж. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие и теоретические вопросы 9Ж1
Синтетическая органическая химия 9Ж42
Природные вещества и их синтетические аналоги 9Ж255
И. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
Общие вопросы 9И1
Процессы и аппараты химической технологии 9И10
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 9И106
Коррозия. Защита от коррозии 9И146
Подготовка воды. Сточные воды 9И257
Техника безопасности. Санитарная техника 9И317
К. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
Химико-технологические вопросы ядерной техники 9К1
Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли. Получение и разделение газов 9К46
Удобрения 9К1
Люминесцентные материалы . . . . —
Производство катализаторов и сорбентов . . 9К1
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока . . . 9К1
Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны 9К2
Л. ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
Промышленный органический синтез 9
Промышленный синтез красителей 9Л1
Синтетические и природные лекарственные вещества. Галеновые препараты и лекарственные формы 9Л2
Пестициды 9Л4
Фотографические материалы 9Л5
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты . . . 9Л5
М. ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ, ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ, ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ
Лесохимические производства. Гидролизная промышленность 9
Переработка твердых горючих ископаемых . 9М
Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки 9М
Н. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ, ЖИРОВ, МОЮЩИХ СРЕДСТВ, ФЛОТОРЕАГЕНТОВ И ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ
Пищевая промышленность 9
Бродильная промышленность 9Н
Углеводы и их переработка 9Н
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты 9Н
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика 9Н
П. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Синтетические полимеры. Пластмассы . . . 9
Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия . . . 9П
Каучук натуральный и синтетический. Резина 9П
Искусственные и синтетические волокна . . 9П
Целлюлоза и ее производные. Бумага . . . 9П
Крашение и химическая обработка текстильных материалов 9П
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки 9П
Р. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ . . 9
СИСТЕМА НУМЕРАЦИИ РЕФЕРАТОВ . . . . . . стр.
УКАЗАТЕЛИ . . . . » 6

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийская улица, 14

. 9К1
. —
. 9К1
. 9К1
я 9К2
. 9Л
. 9Л1
. 9Л2
. 9Л4
. 9Л3
. 9Л3
х
в
я
. 9М
. 9М1
в,
. 9Н
. 9Н
а.
. 9Н
. 9Н
е-
. 9П
а 9П
. 9П
. 9П
х
. 9П
е
. 9П
стр.
. » 6

Р

Рефе

Нов
хозяй
ков се
Ате 2
1961, 2
О п
простр
1961, 1

ОБ
НА
ПР

9А1
пузск
славс
польз
9А2
Aus
fachg
saal
№ 13
сообщ
9А3
рениу
Chem
9А4
со ди
1960,
9А5
Tam
zienc
ного
РЖХ
9А6
в о
(К с
высш
№ 5,
хими
СССР
9А
крол
1723
кафе

Р Е

Рефер

Новый
хозяйств
ков сель
Ате 21
1961, 26
О пер
простран
1961, 13

ОБЩИ
НАУ
ПРЕ

9А1.
пуэских
славск.
пользова
9А2.
Aus der
achgesc
aal Ke
№ 13,
сообщен
9А3.
рениус
Chemist
9А4.
со дня
1960, 26

9А5.
Tama
cienc. a
ного вк
РЖХим
9А6.
отеч
(К стол
высш.
№ 5, 14
химик,
СССР.
9А7.
кролог
1723—1
кафедр

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

I

Рефераты 9А1—9В77 | № 9 | 10 мая 1961 г.

Новый этап освоения целины и задачи сельского хозяйства Казахстана. Речь на Совещании передовиков сельского хозяйства Казахской ССР в городе Алма-Ате 21 марта 1961 г. Хрущев Н. С. Газ. «Правда», 1961, 26 марта, № 85, стр. 1—4

О первом в мире полете человека в космическое пространство. (Сообщение ТАСС).— Газ. «Правда», 1961, 13 апр., № 103, стр. 2

К коммунистической партии и народам Советского Союза! К народам и правительствам всех стран! Ко всему прогрессивному человечеству! Обращение Центрального Комитета КПСС, Президиума Верховного Совета СССР и правительства Советского Союза.— Газ. «Правда», 1961, 13 апр., № 103, стр. 1

А. ОБЩИЙ ОТДЕЛ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

9А1. **Из истории научных связей русских и французских химиков.** Мусабеков Ю. С. «Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та», 1960, 5, 191—196.—В статье использованы архивные материалы. Д. Т.

9А2. **Из истории фарфора в Европе.** Mields M. Aus der Jugendzeit des europäischen Porzellans. Eine fachgeschichtliche Plauderei zum Böttger-Jahr. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, **93**, № 12, 349—351; № 13, 367—369; № 14, 389—392 (нем.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 21, 83594

9А3. **Основоположники химии. Сванте Август Аррениус (1859—1927).** Танака Макото. «Кагаку, Chemistry Japan», 1960, **15**, № 6, 449—451 (японск.)

9А4. **Николай Семенович Курнаков. (К 100-летию со дня рождения).** Бережной А. С. «Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 6, 684—687.—См. также РЖХим, 1961, 8А1. Д. Т.

9А5. **Научная деятельность Курта Альдера.** Lora-Tamayo M. La obra científica de Kurt Alder. «Rev. cienc. apl.», 1960, **14**, № 3, 193—205 (исп.).—Очерк научного вклада К. Альдера в органич. химию. См. также РЖХим, 1960, № 5, 16278; № 17, 68238. Д. Т.

9А6. **Александр Александрович Яковкин и его роль в отечественной алюминиевой промышленности. (К столетию со дня рождения).** Беляев А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 5, 146—150.— А. А. Яковкин (1860—1936) — видный химик, профессор Ленинградского ун-та, чл.-корр. АН СССР. См. также РЖХим, 1961, 3А14. Д. Т.

9А7. **Памяти Бориса Николаевича Долгова. (Некролог).**—«Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 9, 1723—1724.—Проф. Б. Н. Долгов (1894—1959) — зав. кафедрой органич. химии Ленинградского ун-та, зав. лабораторией кремнийорганич. соединений Ин-та химии силикатов АН СССР. Д. Т.

9А8. **Физико-химики в Берлине в 1919—1933 гг.** Harteck Paul. Physical chemists in Berlin, 1919—1933. «J. Chem. Educ.», 1960, **37**, № 9, 462—466 (англ.).—Статья посвящена главным образом В. Нернсту (1864—1941), Ф. Габеру (1868—1934) и М. Боденштейну (1871—1942). Д. Т.

9А9. **Алексей Гаврилович Люкшенков (1919—1960).**—. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 5, 94.—Некролог. А. Г. Люкшенков — руководитель лаборатории технологии лекарственных форм и галеновых препаратов Центрального аптечного н.-и. ин-та. Д. Т.

9А10. **Памяти Евсевия Антоновича Курильчикова.**—. «Хим. волокна», 1960, № 4, 79.—Е. А. Курильчиков (1905—1960) — зав. лабораторией штапельного волокна Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, исследователь в области технологии произ-ва вискозных волокон. Приведен портрет. Д. Т.

9А11. **Георгий Ефимович Владимиров.**—. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 21, 171—173.—Некролог. Профессор Г. Е. Владимиров (1901—1960) — действительный член Академии мед. наук СССР, зав. кафедрой биохимии Ленинградского ун-та, видный исследователь в области биохимии животных и человека. Д. Т.

9А12. **Георгий Ефимович Владимиров (11 янв. 1901 г.— 5 сент. 1960.).**—«Вопр. мед. химии», 1960, **6**, № 6, 647—649

9А13. **Петр Петрович Будников. (К 75-летию со дня рождения).**—«Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 6, 683.— См. также РЖХим, 1961, 5А14, 5А15.

9А14. **К 70-летию академика Гейровского.** Brdička R. K sedmdesátinám Akademika Heyrovského. «Chem. listy», 1960, **54**, № 12, 1219—1221 (чешск.).—Краткий очерк; список трудов; портрет. См. также РЖХим, 1961, 7А22. Д. Т.

9А15. **К 60-летию М. И. Фарберова.**—«Каучук и резина», 1960, № 12, 50.—Профессор Марк Иосифович Фарберов (род. 1900) — зав. кафедрой синтетич. каучука Ярославского технологич. ин-та, видный специалист

и исследователь в области технологии резинового произ-ва и технологии синтетич. каучука. Д. Т.

9A16. **Симпозиум «Химия в наше время». Введение к симпозиуму.** Chemistry in our time. Brode Wallace R. Introduction to the symposium. «Chem. and Engng News», 1960, 38, № 42, 90 (англ.).—Вступительное слово к симпозиуму, состоявшемуся 7 октября 1960 г. в Вашингтоне. См. реф. 9A17—9A19. Д. Т.

9A17. **Об условиях успешного развития фундаментальных исследований в химии.** Noyes W. Albert, Jr. A climate for basic chemical research. «Chem. and Engng News», 1960, 38, № 42, 91—95 (англ.).—Рассматриваются положение в США и проблема создания стимулирующих условий, в частности мероприятия по привлечению, отбору и подготовке соответствующих научных кадров. Д. Т.

9A18. **Прикладные исследования в химии и Американское химическое общество.** Thomas Charles Allen. Applied chemical research and the ACS. «Chem. and Engng News», 1960, 38, № 42, 95—96 (англ.).—О роли Общества в развитии промышленной химии.

9A19. **Новые течения в химическом образовании.** Seaborg Glenn T. New currents in chemical education. «Chem. and Engng News», 1960, 38, № 42, 97—98, 100, 102, 104—106, 108—109 (англ.).—Подробно обсуждаются актуальные вопросы улучшения и модернизации преподавания химии в учебных заведениях США от начальной школы до вузов. Сообщается о деятельности возглавляемой автором рабочей группы Американского хим. об-ва по изучению учебных материалов по химии, в частности о работе по созданию и опробованию новых учебников и учебных пособий, соответствующих современному научному уровню. Д. Т.

9A20. **Химическое образование.**—. Chemical education. «Chem. Canada», 1960, 12, № 8, 39—44, 46, 48, 50 (англ.).—Отчетное сообщение о трех тематич. дискуссиях, проведенных в рамках конференции Канадского хим. ин-та, июнь 1960 г., Оттава. 1) Использование инженеров-химиков в Канаде. Доклады см. реф. 9A21—9A23. Дискуссия, стр. 43—44; 2) Учащиеся средней школы (high school) и наука. Обзор докладов и дискуссии, стр. 46, 48. 3) Преподавание неорганич. химии в канадских ун-тах. Обзор докладов, стр. 50. Д. Т.

9A21. **Инженер-химик в исследованиях и в разработке технологии новых химических производств.** Campbell W. M. The chemical engineer in research and development. «Chem. Canada», 1960, 12, № 8, 39 (англ.).—О требованиях, предъявляемых к специалистам этого профиля. Д. Т.

9A22. **Подготовка инженеров-химиков в университетах.** Hodgins J. W. University preparation of chemical engineers. «Chem. Canada», 1960, 12, № 8, 40 (англ.).—Рассматриваются в общем виде основные вопросы направления и содержания учебных предметов, связи с пром-стью и др. Д. Т.

9A23. **Использование инженеров-химиков в химической промышленности.** Richardson R. J. Utilization of chemical engineers in chemical industry. «Chem. Canada», 1960, 12, № 8, 41—43 (англ.).—Применительно к условиям, существующим в хим. пром-сти Канады, рассматриваются в общем виде вопросы рациональной подготовки и использования инженеров-химиков. В частности, предлагается для усиления творческой квалификации выпускников организовать «школу инж.-хим. практики» (студенты под руководством ун-тов направляются в специально отобранные предприятия, где они работают над решением реальных практич. проблем). Д. Т.

9A24. **Методические указания к лабораторным занятиям по курсу физической химии.** Левитман Х. Я., «Сб. метод. работ. Белорусск. политехн. ин-т», 1959, вып. 1, 53—56.—Общеметодические рекомендации.

9A25. **Переподготовка учителей химии.** Scott Arthur F. Retreading the chemistry teacher. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 9, 442—445 (англ.).—Предлагаются (в условиях США) следующие мероприятия. 1) Предоставление учителям каждые 3—4 года отпуска на 1 семестр для обучения на спец. курсах. 2) Помощь самообразованию путем выпуска специально для учителей ежегодных обзорных изданий по новейшим направлениям и фактам в химии. 3) Рассылка начинающим учителям писем с разъяснением обязательности постоянного обновления своих знаний и указаниями на имеющиеся возможности и существующие пособия. Д. Т.

9A26. **Проведение лабораторных работ в школе рабочей молодежи.** Пазиков А. И. «Химия в школе», 1960, № 6, 50—55.—Конкретные методич. рекомендации и примеры из опыта автора. Д. Т.

9A27. **Методические замечания о работе ассистента кафедры химии.** Левитман Х. Я. «Сб. метод. работ Белорусск. политехн. ин-т», 1959, вып. 1, 129—134.

9A28. **Работа учащихся с учебником химии.** Сыроежкин И. Т. «Химия в школе», 1960, № 6, 38—45.—Методические рекомендации по использованию учебника на уроке. Д. Т.

9A29. **Методика решения некоторых расчетных задач по химии.** Родина М. В. «Химия в школе», 1960, № 6, 58—60.—Приводятся примеры упрощенного (без алгебраич. операций) решения некоторых более сложных задач в школьном курсе химии. Д. Т.

9A30. **Химические связи в соединениях бора и в неорганических полимерах.** Burg Anton B. Bonding in boron compounds and in inorganic polymers. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 9, 482—490 (англ.).—Статья для преподавателей. Библ. 24 назв. Д. Т.

9A31. **Алкалоиды — болеутоляющие средства.** Ray R. L. Alkaloids — the world's pain killers. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 9, 451—454 (англ.).—Статья для учителей. Краткий общий очерк и более подробные сведения о морфине, стрихнине и кураре. Д. Т.

9A32. **Определение строения алкалоидов. I. Выделение, характеристика и физические методы. II. Химические методы.** Sangster A. W. Determination of alkaloid structures. I. Isolation, characterization and physical methods. II. Chemical methods. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 9, 454—459; № 10, 518—525 (англ.).—Статья для учителей. Обзор общих методов, используемых в химии алкалоидов. Библ. 97 назв. Д. Т.

9A33. **Получение сероводорода.** Simon Günther. Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. «Prax. Naturwiss.», 1960, A9, № 10, Chemie, 77 (нем.).—Предлагается удобный способ, по которому учащийся может индивидуально получать H_2S для своей работы. Приведено подробное описание изготовления палочек из сплава (в вес. ч.) парафина 25, серного цвета 15 и кизельгура 7. При нагревании палочки до 170° выделяется H_2S. Д. Т.

9A34. **Приборы для получения гексахлорана.** Петросян П. А. «Химия в школе», 1960, № 6, 71—72.—Описание аппаратуры и демонстрационного опыта получения $C_6H_6Cl_6$ хлорированием C_6H_6. Д. Т.

9A35. **Опыты по окрашиванию пламени.** Дубченко В. Н. «Химия в школе», 1960, № 6, 76—77.—В предлагаемом опыте испытуемый р-р подвергается действию высокой т-ры электрич. дуги, для чего используется школьный прибор для определения электропроводности р-ров. Пламя окрашивается интенсивно и длительно; при некотором навыке можно по интенсивности окрашивания судить об относительной конц-ии р-ра. Д. Т.

9A36. **Выращивание и наблюдение сферолитов в полиэтилене.** Billmeyer F. W., Jr, Geil P. H., Weg K. R. van der. Growth and observation of spherulites in polyethylene: a high polymer demonstration. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 9, 460—461 (англ.).—Описание школьного опыта. Д. Т.

9А37. Опыты по окислению двухвалентного железа и марганца. Попова Л. Ф. «Химия в школе», 1960, № 6, 72.—Описание прибора и проведения демонстрационных опытов. Д. Т.

9А38. Демонстрационный опыт на тему «Свойства воды». Варфоломеева Е. К., Ботова А. С., Николаев Н. И., Болдырева Т. П., Карпухина Т. В. «Химия в школе», 1960, № 6, 68—70.—Описание разработанной авторами надежной методики проведения опытов взаимодействия воды с Zn-пылью и порошком Fe. Д. Т.

9А39. Получение сжиженных газов и опыты с ними. Осипов А. А. «Химия в школе», 1960, № 6, 64—66.—Описан ряд опытов для проведения на уроках и на внеклассных занятиях. Д. Т.

9А40. Широкогорлые материальные банки. Lessing Erhard. Weithals-Standgefäße. «Prax. Naturwiss.», 1960, A 9, № 10, Chemie, 77—78 (нем.).—Предложенные ранее (РЖХим, 1960, № 24, 95167) банки с навинчивающейся пластмассовой крышкой не всегда пригодны. Предлагается использовать стеклянные банки (типа консервных) с крышкой на резиновом кольце. Д. Т.

9А41. Деятели химии. От древней алхимии до расщепления атомного ядра. Irwin Keith Gordon. Men of chemistry: from ancient alchemy to nuclear fission. London, Dobson, 1960, XI, 148 pp., ill., 12 sh. 6 d. (англ.)

9А42. Учебник химии для нехимических учебных заведений. Dale Alan, Shooter Arnold. General science chemistry. London, Heinemann, 1960, XIII, 222 pp., ill., 10 sh. 6 d. (англ.)

9А43. Задачи по химии. Dévoré Georges. Problèmes de chimie. Paris, Vuibert, 1960, 193 p., ill., 18 NFr. (франц.)

Б. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

9Б1. Современные методы измерений в физической химии. I. Luck W. Über moderne Meßmethoden des physikalischen Chemie I. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 10, 1267—1273 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Обзор. Библ. 7 назв.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЯДЕР

Редактор *А. Б. Алмазов*

9Б2. Спины и четности уровней C^{13}. Заика Н. И., Немец О. Ф., Церинео М. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7. 862—864.—Измерены угловые распределения протонов из р-ции $C^{12}(d,p)C^{13}$, соответствующие основному и возбужденным состояниям 3,09, 3,68 и 3,86 *Мэв* C^{13}. Передаваемые угловые моменты равны 1, 0, 1 и 2, а спины $1/2^-$—$3/2^-$, $1/2^+$, $1/2^-$—$3/2^-$ и $3/2^+$—$5/2^+$ соответственно. С уменьшением энергии дейтронов характер углового распределения в области больших углов изменяется, свидетельствуя о возрастании роли механизмов р-ции, отличимых от срыва. О. Н.

9Б3. Низкоэнергетические уровни Cs^{134}. Estulin I. V., Melioransky A. S., Kalinkin L. F. Low-lying energy levels of Cs^{134}. «Nucl. Phys.», 1960, 16, № 1, 168—174 (англ.).—См. РЖФиз, 1961, 2Б260.

9Б4. Энергетические уровни Mg^{24} и S^{32}. Hinds S., Middleton R. The energy levels of ^{24}Mg and ^{32}S. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 4, 553—558 (англ.).—Изучались уровни ядер Mg^{24} и S^{32}, возбуждаемые в р-циях $Na^{23}(He^3, d)$ и $P^{31}(He^3, d)$ при энергии He^3 10,2 *Мэв*. Наблюдено 39 состояний Mg^{24} с энергиями возбуждения ниже 11,861 *Мэв* и 24 состояния для S^{32} с энергиями ниже 8,496 *Мэв*. Приведены схемы уровней. Р. Ф.

9Б5. Изомерные ядра Yb^{169m}, Yb^{175m} и Yb^{177m}. Hoffmann K.-W., Krause I. Y., Schmidt-Ott W.-D., Flammersfeld A. Die isomeren Atomkerne: Yb^{169m}, Yb^{175m}, Yb^{177m}. «Z. Phys.», 1960, 160, № 2, 201—212 (нем.; рез. англ.).—Короткоживущие изомеры Yb получались при облучении нейтронами мишеней, обогащенных изотопами. Yb^{169m} распадается с $T_{1/2} = 46 \pm 2$ сек., испуская только рентгеновское *L*-излучение. Предполагается, что этот распад обусловлен *E*3-переходом 24 *кэв*, который сопровождает электронный захват в Lu^{169}. Yb^{175m}, $T_{1/2} = 0{,}072 \pm 0{,}005$ сек., испускает γ-лучи с энергией 495 ± 15 *кэв*. Измеренный коэф. конверсии на *K*-оболочке 0,24 и полный коэф. конверсии $0{,}6 \pm 0{,}3$ определяют этот переход как *M*3. Yb^{177m}, $T_{1/2} = 6{,}4 \pm 0{,}1$ сек., испускает каскадные γ-лучи с энергией 228 (изомерный переход) и 104 *кэв*. Измеренные коэф. конверсии равны $\alpha_k = 4{,}1$, $\alpha = 6{,}5$ для первого перехода и $\alpha_k = 0{,}39$, $\alpha = 0{,}51$ для второго и соответствуют *M*3 — *E*1-каскаду Р. Ф.

9Б6. Пять новых миллисекундных изомеров, возникающих в ядерных реакциях с протонами с энергией 19,2 MeV. Морозов А. М., Ремаев В. В., Ямпольский П. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 4, 973—985 (рез. англ.).—Обнаружено и исследовано пять новых короткопериодных изомерных активностей, возникающих при облучении образцов Sc_2O_3, Nb, La_2O_3, Nd_2O_3 и Os протонами с энергией 19,2 *Мэв*. Для всех короткопериодных изомеров определены энергии γ-излучения (в *Мэв*, первые числа), периоды полураспада (в *мсек* — вторые числа), в квадратных скобках — р-ции, приводящие к образованию изомеров для исследованных мишеней: Sc_2O_3 $0{,}28 \pm 0{,}01$; $5{,}8 \pm 0{,}4$; [$Sc^{45}(p, n)Ti^{45m}$]; Sc_2O_3 $0{,}25 \pm 0{,}01$; $\sim 4{,}8$; Nb $0{,}40 \pm 0{,}01$; $5{,}7 \pm 0{,}3$; Cd $0{,}32 \pm 0{,}01$; $42{,}2 \pm 2{,}0$; [$Cd^{114}(p, n)In^{114m}$]; In $0{,}32 \pm 0{,}01$; $41{,}5 \pm 2{,}0$; [$In^{115}(p, pn)In^{114m}$]; In $0{,}30 \pm 0{,}01$; —; In $0{,}80 \pm 0{,}01$; $9{,}2 \pm 0{,}5$; La_2O_3 $1{,}04 \pm 0{,}01$; —; [$La^{139}(p, 2n)Ce^{138m}$], La_2O_3 $0{,}21 \pm 0{,}01$; $2{,}2 \pm 0{,}2$; Nd_2O_3 $0{,}43 \pm 0{,}01$; —; Nd_2O_3 $0{,}24 \pm 0{,}01$; $5{,}5 \pm 0{,}3$; Ta $0{,}37 \pm 0{,}01$; —; [$Ta^{181}(p, 2n)W^{180m}$]; Os $0.32 \pm 0{,}01$; $10{,}0 \pm 0{,}6$. Р. Ф.

9Б7. Разветвление переходов в зеркальных ядрах. Talbert W. L., Jr., Steward M. G. Branching of transitions in some mirror nuclei. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 1, 272—276 (англ.).—Изучена относительная доля переходов на нижние возбужденные уровни дочерних ядер при β+-распаде Na^{21}, Mg^{23}, Al^{25}, Si^{27}, S^{31} и Ca^{40}. Для ядер Na^{21}, Mg^{23}, S^{31} вероятность переходов на первый уровень равна соответственно 2,2, 2,9 и 1,1% от полного числа распадов. В случае ядер Al^{25}, Si^{27} и Ca^{39} переходы на возбужденные уровни не обнаружены. Р. Ф.

9Б8. Об измерении захвата орбитальных электронов, в частности для Cs^{131}. Joshi B. R., Lewis G. M. On the measurement of orbital electron capture with particular reference to ^{131}Cs. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 3, 349—354 (англ.).—Измерено отношение веро-

ятностей захвата орбитальных электронов с L- и K-оболочек при распаде Cs^{131} на основное состояние Xe^{131}; энергия распада равна 355 ± 10 *кэв*; $\lg ft = 5{,}3$. Полученное значение $L/K = 0{,}153 \pm 0{,}008$ несколько выше теоретич. величины 0,145. Метод измерения применим для ядер со средним и большим Z.

Е. Григорьев

9Б9. Схема распада W^{187} и возможные вибрационные уровни в ядре с нечетным A. Gallagher C. J., Jr, Edwards W. F., Manning G. The W^{187} decay scheme and possible vibrational levels in an odd-mass nucleus. «Nucl. Phys.», 1960, **19**, № 1, 18—39 (англ.).—Исследование схемы распада W^{187}, лежащего на границе области сильнодеформированных ядер, представляет значительный интерес с точки зрения применимости представлений модели сильной связи с этой области. Изучались уровни и переходы между ними в Re^{187}, возбуждаемые при β-распаде W^{187}. Наблюдались 17 переходов, определены их мультипольности, установлены следующие возбужденные уровни Re^{187}: 134,25; 206,25; 511,6; 529, 618,2; 625,3; 686,1; 773 и 864,5 *кэв*. Анализ уровней в рамках схемы Нильссона показал, что существует определенное расхождение между теоретически ожидаемым порядком уровней и наблюдаемым. Поэтому предполагается, что два уровня — 511,5 и 686,1 *кэв* — имеют вибрационный характер и соответствуют связи одночастичных состояний с γ-вибрациями.

В. Морозов

9Б10. Характерные особенности реакций (d, α) на тяжелых элементах. Mead J. B., Cohen B. L. Regularities of (d, α) reactions in heavy elements. «Phys. Rev. Letters», 1960, 5, № 3, 105—107 (англ.).—Измерены спектры α-частиц под углами 30°, 60°, 90° и 120° в р-циях (d, α) на ряде ядер от Ni до Pb при энергии дейтронов 15 *Мэв*. В измеренных спектрах под всеми углами наблюдаются две отчетливые группы α-частиц, интенсивность которых плавно зависит от Z. Интенсивность группы меньшей энергии убывает с ростом Z, особенно быстро для $Z \sim 50$. С уменьшением угла интенсивность группы медленно возрастает. Интенсивность жесткой группы α-частиц вначале растет с увеличением Z, а при $Z \geqslant 50$ остается примерно постоянной (0,25 *мбарн/стерадиан*). С ростом Z энергия жесткой группы медленно увеличивается. Ширина группы для тяжелых ядер (Au, Pt и др.) составляет ~ 5 *Мэв*.

Р. Ф.

9Б11. Ядерные спины J^{126}, J^{132}, J^{133} и J^{135}. Garvin Hugh L., Lipworth Edgar. The nuclear spins of I^{126}, I^{132}, I^{133} and I^{135}. «Nucl. Phys.», 1960, **19**, № 2, 140—147 (англ.).—Измерены ядерные спины изотопов J с массовыми числами 126, 132, 133 и 135, которые оказались равными 2; 4; 7/2 и 7/2 соответственно. Сравнение эксперим. данных с предсказаниями оболочечной модели показывает наличие некоторых расхождений, которые могут быть объяснены только при наличии данных о ядерных магнитных и электрич. квадрупольных моментах этих изотопов.

М. Шталь

9Б12. К вопросу об образовании моноэнергетических позитронов при распаде Eu^{152}. Василенко С. С., Каганский М. Г., Каминский Д. Л., Кокшарова С. Ф. «Ж. эксперим. и теор. физ», 1960, **39**, № 4, 970—972 (рез. англ.).—При разработке возбужденного состояния Sm^{152} с энергией возбуждения 1531 *кэв*, образующегося при распаде Eu^{152}, возможно образование моноэнергетич. позитронов. Результаты измерений показали, что вероятность этого процесса составляет $< 10^{-8}$ позитрона на распад. Это дает для времени жизни возбужденного состояния Sm^{152} с энергией 1531 *кэв* значение $> 10^{-14}$ сек., что свидетельствует о коллективном характере возбуждения этого уровня.

Р. Ф.

9Б13. Деление Ra^{226} дейтронами и ионами гелия. Jensen R. C., Fairhall A. W. Fission of Ra^{226} by deuterons and helium ions. «Phys. Rev.», 1960, **118**, № 3, 771—775 (англ.).—Исследовалось распределение по массам осколков деления, возникающих при бомбардировке Ra^{226} дейтронами с энергией 21,5 и 14,5 *Мэв* и ионами He с энергией 43,34 и 23,5 *Мэв*. Для большинства исследованных случаев вычислены полные сечения. Для нейтронов с энергией 14,5 и 21,5 *Мэв* полное сечение равнялось соответственно 800 и 1700 *мбарн*, для гелиевых ионов с энергией 23,5; 31 и 43 *Мэв* 195; 770 и 1450 *мбарн*. Полученные кривые распределения осколков по массам в случае дейтронного деления имеют 3-горбую форму, что соответствует как симметричному, так и асимметричному делению. С увеличением энергии дейтронов доля симметричного деления возрастает. В случае бомбардировки ионами He кривые распределения масс имеют «нормальную» форму — два максимума асимметричного деления при малых энергиях и один широкий максимум симметричного деления при больших энергиях.

П. Сосенко

9Б14. Измерение энергии слабой группы в α-спектре Po^{210}. Fényes T. Measurement of the energy of the weak group in the α-spectrum of Po^{210}. «Nucl. Phys.», 1960, **16**, № 3, 529—533 (англ.).—С помощью αγ-совпадений измерена энергия слабой группы в α-спектре Po^{210}. Разрешающее время схемы совпадений $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ сек. Кинетич. энергия слабой группы α-частиц оказалась равной $4{,}525 \pm 0{,}005$ *Мэв* при энергии основной группы $5{,}3054 \pm 0{,}0010$ *Мэв*. Энергия γ-квантов равна $795{,}6 \pm 5$ *кэв*. Относительная интенсивность согласуется с ранее опубликованными данными $(1{,}07 \cdot 10^{-5})$.

Ю. Т.

9Б15. Осколки Li^8, связанные с ядерными расщеплениями. Alumkal A., Barkow A. G., Kane G., McDaniel R. E., O'Friel Z. Li fragments associated with nuclear disintegration. «Nuovo cimento». 1960, **17**, № 3, 316—333 (англ.; рез. итал.).—Основное внимание обращено на испускание тяжелого осколка Li^8. Результаты эксперимента показывают, что при высокой энергии возбуждения имеет место коллимация осколков Li и Be в направлении вперед; это можно объяснить на основе теории испарения, предположив, что испускание осколка происходит сильно возбужденным ядром налету. В случае малой энергии возбуждения угловое распределение осколков Li^8 изотропно, а энергетич. распределение показывает, что основная часть осколков Li^8 испускается при поглощении π-мезонов легкими ядрами.

Р. Ф.

9Б16. Определение абсолютных и относительных коэффициентов конверсии чистых $E2$-переходов в Hg^{198}, Hg^{199}, Pt^{194} и Pt^{196}. Vries C. de, Bleeker E. J., Salomons-Grobben N., Mrs. Absolute and relative conversion determinations of pure E2 transitions occurring in ^{198}Hg, ^{199}Hg, ^{194}Pt and ^{196}Pt. «Nucl. Phys.», 1960, 18, № 3, 454—472 (англ.).—Измерялись коэф. внутренней конверсии ряда изотопов методом внутренней и внешней конверсии. Для $E2$-перехода 412 *кэв* в Hg^{198} коэф. конверсии α_k равен $(252 \pm 13) \cdot 10^{-4}$, что на 20% меньше теоретич. значения. Эта величина определялась также по отношению интенсивностей сплошного β-спектра и конверсионной линии. Результат $(241 \pm 9) \cdot 10^{-4}$ согласуется с α_k, полученным первым способом. Для $E2$-переходов 328 *кэв* в Pt^{194}, 354 *кэв* в Pt^{196} $\alpha_k = (409 \pm 22) \cdot 10^{-4}$ и $(367 \pm 24) \cdot 10^{-4}$. Эти величины также ниже теоретич. значений. Измеренное значение α_k для $M4$-перехода 662 *кэв* в Ba^{137}, равное $0{,}093 \pm 0{,}005$, хорошо согласуется с лучшими эксперим. и теоретич. значениями. Полученное значение α_k для перехода 331 *кэв* в Pt^{196} $(2_2+ \rightarrow 2_1+)$ выше на 10—30%, чем для чистого $E2$-перехода, что можно объяснить примесью 5% $M1$-перехода. Для $E2$-перехода 158 *кэв* в Hg^{199} получены следующие данные: $K/L = 0{,}59 \pm 0{,}04$, $L_I : L_{II} : L_{III} = (0{,}25 \pm 0{,}02) : (1{,}50 \pm 0{,}10) : 1$ (согласуется с теоретическими). $L/M = 3{,}75 \pm 0{,}20$ (теоретическое 2,22); $M_I : M_{II} : M_{III} = (0{,}28 \pm 0{,}05) : (1{,}40 \pm$

$\pm$ 0,10) : 1 (согласуется с теоретическими). Измерения показывают, что для *E*2-переходов в Hg^{198}, Pt^{196} и Pt^{194} эксперим. значения α_k регулярно меньше теоретич. значений. В. Григорьев

9Б17. Фотопротоны из азота. Wahlström I., Forkman B. Photoprotons from nitrogen. «Arkiv fys.», 1960, 18, № 1, 83—95 (англ.).—Проведено измерение протонов, возникающих под действием тормозного γ-излучения на ядре азота. Получены энергетич. и угловые распределения фотопротонов при максим. энергиях 11,5 и 15,5 *Мэв*. В обоих спектрах наблюдается хорошо разделенные пики. Угловое распределение протонов, соответствующих интервалу E_γ 12,4—13,5 *Мэв*, имеет форму $1-(0,6\pm0,1)\cos^2\theta$. Измерены интегральные сечения поглощения для отдельных максимумов. Полное интегральное сечение (ν, p) от порога до 15 *Мэв* равно 3,5 *Мэв мбарн*. Анализ ширин и углового распределения показывает, что по крайней мере 40% полного поглощения γ-квантов в N^{14} обязано *M*1- и *E*2-поглощению. Б. Юрьев

9Б18. Фотопротоны и фотонейтроны из меди и алюминия. Chrien R. E., Benade A. H. Photoproton and photoneutron production in aluminum and copper. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 2, 748—754 (англ.).—Выходы фотопротонов и фотонейтронов из Al и Cu измерены в интервале максим. энергии тормозного γ-излучения от порогов р-ций до 20,8 *Мэв*. Сечения р-ций (ν, p) и (γ, n) на Al почти одинаково ведут себя с ростом энергии γ-квантов и близки по величине [при 20 *Мэв* $\sigma(\nu, n) = 21$ *мбарн*; $\sigma(\gamma, p) = 19$ *мбарн*]. $\sigma(\gamma, p)$ для Cu имеет максимум 23 *мбарн* при 10 *Мэв*. Б. Юрьев

9Б19. Коэффициент смешивания мультипольностей в переходах 2+—2+ для четно-четных ядер в области масс *A* = 122—128. Asplund I., Strömberg L. G., Wiedling T. Mixing ratios of 2+—2+ transitions in even-even nuclei in the mass region *A* = 122—128. «Arkiv fys.», 1960, 18, № 1, 65—74 (англ.).—Изучались угловые γγ-корреляции каскадов 2+—2+—0+ для ядер Te^{122} и Xe^{126} с целью определения отношения смеси *E*2/*M*1 для переходов 2+—2+ при добавлении к ядру пары протонов или нейтронов. Переходы 2+—2+ оказались почти чистыми *E*2-переходами, что согласуется с теорией неаксиальных ядер Давыдова — Филиппова. В. Морозов

9Б20. Угловые распределения α-частиц в реакции $F^{19}(p, \alpha)O^{16}$. Теплов И. Б., Шевченко О. П., Рууге Э. К. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 4, 923—928 (рез. англ.).—Измерены угловые распределения α-частиц, возникающих в р-ции $F^{19}(p, \alpha)O^{16}$, где O^{16} — в основном состоянии. Измерения выполнены в интервале углов 20°—160° для 11 значений энергии падающих протонов от 5,1 до 6,5 *Мэв*. Все угловые распределения имеют ярко выраженную анизотропию. Результаты обсуждаются с точки зрения возможного механизма реакции. Р. Ф.

9Б21. Сечение активации Ru^{105} тепловыми нейтронами. Sharma B. L. The thermal neutron activation cross section of ^{105}Ru. «Nuovo cimento», 1960, 17, № 5, 687—690 (англ.; рез. итал.).—Из измерения интенсивности γ-излучения Rh^{105} определялось сечение активации Ru^{105} тепловыми нейтронами. Обнаружены каскадные γ-лучи с энергиями 513 и 621 *кэв*, испускаемые Rh^{106}. Рассчитана величина сечения активации Ru^{105} тепловыми нейтронами $(0,20\pm0,02$ *барн*). Э. Тарасова

9Б22. Кривые возбуждения и угловые распределения нейтронов из реакции $N^{14}(d, n)O^{15}$. Retz-Schmidt Theo, Weil Jesse L. Excitation curves and angular distributions for $N^{14}(d, n)O^{15}$. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 3, 1079—1084 (англ.).—Измерены кривые возбуждения для нейтронов из р-ции $N^{14}(d, n)O^{15}$, образующих наиболее высокоэнергетич. группу, при углах θ = 0°, 30°, 90° и 164° (в *Л*-системе) и энергиях налетающих дейтронов 0,66—5,62 *Мэв*. Кривые возбуждения обнаруживают ярко выраженную резонансную структуру, причем при различных значениях энергии и различных углах наблюдаются аномалии. Измерено угловое распределение нейтронов указанной группы при энергиях налетающих дейтронов 0,91; 1,17; 1,51; 1,88; 2,58; 3,13; 3,56; 4,36; 4,80 и 5,27 *Мэв*. Форма углового распределения быстро меняется с изменением энергии при малых энергиях налетающих дейтронов, но при энергиях > 3,5 *Мэв* форма углового распределения становится более стабильной. Максим. сечение при всех углах равно 5,5 *мбарн/стерад*. Р. Ф.

9Б23. Реакция $Mg^{24}(\gamma, n)Mg^{23}$. King J. D., McDonald W. J. The $Mg^{24}(\gamma, n)Mg^{23}$ reaction. «Nucl. Phys.», 1960, 19, № 1, 94—100 (англ.).—Измерено сечение σ р-ции $Mg^{24}(\nu, n)Mg^{23}$. Оно имеет отчетливо выраженные максимумы при энергии 17 и 19 *Мэв*, плавно спадая в области больших энергий. Результаты хорошо совпадают с расчетами для *E*1-переходов в Mg^{24} по модели Нильссона. Ход σ р-ции $Mg^{24}(\gamma, n)Mg^{23}$ в районе первого максимума согласуется с ходом сечения, рассчитанного по данным р-ции $Na^{23}(p, \gamma)Mg^{24}$. Максим. значение σ в районе гигантского резонанса равно 6,7 *мбарн*. Попытки интерпретировать полученную экспериментально форму σ с учетом деформации ядра Mg^{24} успеха не имели. А. Моисеев

9Б24. Взаимодействие дейтронов с энергией от 6 до 14 *Мэв* с He^3 и T. Stewart L., Brolley J. E., Jr, Rosen L. Interaction of 6- to 14-Mev deuterons with helium three and tritium. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 5, 1649—1653 (англ.).—Измерены угловые распределения заряженных продуктов р-ций $T(d, n)He^4$ и $He^3(d, p)He^4$ при энергиях дейтронов 6—14 *Мэв* в интервалах углов (для вылета протонов и нейтронов) 12—170° для р-ции $He^3(d, p)He^4$ и 67—160° для р-ции $T(d, n)He^4$. Дифференциальные сечения обеих р-ций совпадают как по угловой зависимости, так и по абс. величине (для больших энергий). Каждое из угловых распределений характеризуется интенсивным максимумом в направлении «вперед» и двумя минимумами под углами ~40° и 100°. Зависимость полных сечений обеих р-ций от энергии дейтронов обнаруживает некоторое подобие резонанса при энергиях дейтронов 3—9 *Мэв*, что указывает на наличие возбужденного состояния у промежуточных ядер He^5 и Li^5. Характер спектров заряженных частиц свидетельствует об отсутствии у ядра He^4 возбужденного состояния с энергией ~22 *Мэв*. А. Оглоблин

9Б25. Интегральные поперечные сечения реакций $Ar^{40}(\gamma, p)$ и $Ar^{40}(\gamma, pn)$. Dosch H. G., Lindenberger K. H. Integrated cross sections for the reactions $A^{40}(\gamma, p)$ and $A^{40}(\gamma, np)$. «Nucl. Phys.», 1960, 18, № 4, 615—623 (англ.).—Измерено интегральное сечение σ(инт.) р-ций $Ar^{40}(\gamma, p)$ и $Ar^{40}(\gamma, pn)$ до 33 *Мэв*. Относительные выходы р-ций $Ar^{40}(\gamma, p)Cl^{39}$ и $Ar^{40}(\gamma, pn)Cl^{38}$ к р-ции $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$ найдены равными $2,25\pm0,13$ и $0,358\pm0,06$ соответственно. Выход р-ции $Ar^{40}(\gamma, 2p)S^{38}$ составляет $3,5\cdot10^{-3}$ от выхода р-ции $Ar^{40}(\gamma, np)Cl^{38}$. Для р-ции $Ar^{40}(\gamma, p)$ получено σ(инт.) = 100 $\pm$ $\pm$ 15 (*Мэв мбарн*) и для р-ции $Ar^{40}(\gamma, pn)$ σ(инт.) = = 25 $\pm$ 10 (*Мэв мбарн*). А. Моисеев

9Б26. Точное измерение полного нейтронного сечения U^{233} в интервале энергий 0,000818—0,0818 *эв*. Safford G. J., Havens W. W., Jr, Rustad B. M. Precision measurement of the total neutron cross section of U^{233} between 0.000818 and 0.0818 ev. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 799—802 (англ.).—Измерено абс. значение полного нейтронного сечения U^{233} (σ_T). Для энергии 0,0253 эв получены следующие значения σ_T: для жидких образцов 587 $\pm$ 5 *барн*, для твердых 586 $\pm$ 2 *барн*. Построена функция $E^{1/2}\sigma_T$ в зависимости от энергии *E*.

Во всей области исследованных энергий в пределе ошибок эксперимента $E^{1/2}\sigma_T = \text{const}$. П. Сосенко

9Б27. Угловое распределение протонов при неупругом рассеянии на изотопах хрома и никеля. Пасечник М. В., Пучеров Н. Н., Чирко В. И. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 874—876.—Изучались угловые распределения протонов, неупруго-рассеянных на изотопах Cr^{52}, Ni^{58}, Ni^{60} и Ni^{62}. Угловые распределения для Cr^{52} и Ni^{58} с возбуждением уровней 1,45 *Мэв* в основном изотропны; у Cr^{52} в области углов, меньших 80°, наблюдается небольшой подъем. Таким образом, при энергиях порядка 7 *Мэв* неупругое рассеяние протонов на Cr идет в основном через составное ядро. Г. Кошеляев

9Б28. Ядерная спектроскопия. Части А. Б. Nuclear spestroscopy. Part A. Part B. Ed. Ajzenberg-Selove Fay. New York — London, Acad. Press, 1960, XXII, 621 pp., i — XVI, 625—1147, ill. (англ.)

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 9Б39. Радиоактивные изотопы 9Б288

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

9Б29. Замечание относительно двукратно возбужденных состояний отрицательного иона водорода. Holøien E. Remarks on doubly excited states of the negative atomic hydrogen ion. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 301 (англ.).—Показано, что состояния, соответствующие возбуждению обоих электронов иона H^- в сериях $(3dnq)^{1,3}L$ $(4fnq)^{1,3}L$ и т. д. (где $q = L$; $n \geqslant L + 1$) подвержены автоионизации. Указаны переходы, разрешенные законами сохранения орбитального момента, спина и четности. Следовательно, единственная серия состояний, не подверженных безызлучательному распаду, есть $(2pnq)^{1,3}L(q = L = 1, 2, 3 ...; n \geqslant L + 1)$. Все эти состояния не являются метастабильными, поскольку разрешен излучательный дипольный переход на уровень $1\,snq$. Л. Вайнштейн

9Б30. Сдвиг Лэмба в гелии. Dalgarno A., Stewart A. L. The Lamb shift of helium. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 1, 49—55 (англ.).—Для устранения неопределенности в теоретич. величине ионизационного потенциала атома He произведена оценка сдвига Лэмба k_0 для основного состояния He. Согласно Бете величина сдвига k_0 определяется силами осцилляторов всех типов переходов He из основного состояния в возбужденные состояния, находящиеся как в дискретном спектре, так и в непрерывном. В проведенной оценке k_0, однако, учитываются лишь наиболее интенсивные переходы атома He: 1) переходы в дискретном спектре с возбуждением одного электрона $(1s)^2\,{}^1S \rightarrow (1snp)^1P$; 2) переходы с однократной ионизацией $(1s)^2\,{}^1S \rightarrow 1s\varepsilon p$; 3) переходы с однократной ионизацией и возбуждением другого электрона в дискретном спектре: $(1s)^2\,{}^1S \rightarrow ns\varepsilon p$; $(1s)^2\,{}^1S \rightarrow np\varepsilon S$; 4) переходы в дискретном спектре с возбуждением двух электронов $(1s)^2\,{}^1S \rightarrow nsn'p$. Для всех вышеуказанных переходов силы осцилляторов f_n берутся либо из проведенных ранее прямых теоретич. оценок с использованием приближенных волновых функций двухэлектронной системы (вариационные функции или функции Хартри-Фока), либо из эксперим. данных. Полученные таким путем силы осцилляторов четырех наиболее интенсивных типов переходов затем перенормируются так, чтобы выполнялись правила сумм: S_2; S_1; S_0 и S_{-1}, где $S_l = \Sigma_n f_n (E_0 - E_n)^l$, причем значения величин S_l взяты также либо из прямых теоретич. оценок, либо из эксперим. данных. В конечном результате для ионизационного потенциала гелия получено $I = 198\,310{,}674 \pm 0{,}025$ *см*$^{-}$, что согласуется с эксперим. значением. Д. Гречухин

9Б31. Изучение тонкой структуры короткоживущих состояний водорода оптико-микроволновым методом. I. Lamb W. E., Jr. Sanders T. M., Jr. Fine structure of short-lived states of hydrogen by a microwave-optical method. I. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 6, 1901—1914 (англ.).—Описан радиочастотный с оптич. детекцией метод определения тонкой структуры возбужденных состояний атома H. Возбуждение атомов на уровни 3*s*, 3*p* и 3*d* производилось в спец. камере при давлении водорода или дейтерия $2 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. пучком электронов, которые испускались с накаленного катода и ускорялись положительным потенциалом, приложенным к управляющим электродам. Бальмеровское α-излучение в переходах $3s \rightarrow 2p$, $3p \rightarrow 2s$ и $3d \rightarrow 2p$ выделялось с помощью интерференционного фильтра и регистрировалось фотоумножителем. При электронной бомбардировке уровни 3*s*, 3*p* и 3*d* заселены неодинаково. При наложении радиочастотного поля изменяется заселенность этих уровней, что приводит к изменению интенсивности линии *H*. Для снятия вырождения по магнитному квантовому числу с уровней 3*s*, 3*p* и 3*d* камера помещалась в магнитное поле, меняющееся от 0 до 600 *гс*, в котором они расщеплялись на 18 подуровней. Переходы между подуровнями индуцировались радиочастотным полем с частотой от 300 до 3500 *Мгц*. Разность энергий уровней 3*s*, 3*p* и 3*d* определялась по величине магнитного поля и частоте электрич. поля, при которых наблюдались изменения в интенсивности бальмеровского α-излучения. Измерены разности энергий уровней $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ и $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$, которые соответственно равны $316{,}3 \pm \pm 10$ и $2934{,}5 \pm 10$ *Мгц*. Результаты хорошо согласуются с предсказаниями квантовой электродинамики. Представлены детальная теория метода, описание и обсуждение эксперим. установки. А. Головин

9Б32. Ширина магнитного резонанса 4^3P_1 цинка, возбужденного электронной бомбардировкой. May Albert-David. Largeur de la résonance magnétique du niveau 4^3P_1 du zinc excité par bombardement électronique. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 14, 1371—1372 (франц.).—Выяснены и устранены следующие причины уширения линии: 1) малое время свободного пролета атома Zn между электродами (оно увеличено за счет изменения расстояния между электродами); 2) паразитные магнитные поля накала электронной пушки (теперь переменный ток накала периодически выключается для проведения измерений); 3) неоднородности постоянного магнитного поля должны быть $< 5 \cdot 10^{-3}$ *гс*, что трудно осуществимо (этот эффект исключается экстраполяцией к нулевому постоянному полю). В результате исключения всех этих эффектов получено новое значение времени жизни уровня 4^3P_1 атома Na, равное $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ сек. Трудно оценить действие паразитных магнитных полей с частотой 50 *гц* от электросети и неоднородностей радиочастотного поля в области, где находятся возбужденные атомы. В. Антоненко

9Б33. Исследование с помощью электронной бомбардировки времени жизни и сверхтонкой структуры *D*-уровней натрия и цезия. Archambault Y., Descoubes J. P., Priou M., Omont A., Pébay-Peyrola J. C. Étude par bomardement électronique de la durée de vie et de la structure hyperfine des niveaux D du sodium et du césium. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 8-9, 677—679 (франц.).—Обнаружены и идентифицированы магнитные резонансы *D*-уровней атомов Na и Cs, возбужденных медленными электронами. Удалось измерить времена жизни и сверхтонкие структуры некоторых уровней. При резонансном значении постоянного магнитного поля высокачастотное поле

(25 или 50 *Мгц*) уравнивает заселенности уровней, поразному заселенных при возбуждении электронным ударом. В установке осуществлено поддержание амплитуды высокочастотного поля на постоянном уровне. Получено отношение величины сигнала к уровню шумов ~10. Поскольку относительные заселенности возбужденных зеемановских подуровней известны лишь качественно, получены только оценки постоянной сверхтонкой структуры a и времени жизни τ для следующих уровней: 1) $5^2D_{5/2}$ (Na), $a < 0{,}33$ *Мгц*, $2 \cdot 10^{-7}$ сек. $< \tau < 4{,}6 \cdot 10^{-7}$ сек.; 2) $9^2D_{5/2}$ (Cs), $0{,}195 < a < 0{,}45$ *Мгц*, $\tau = (0{,}95 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-7}$ сек.

В. Антоненко

9Б34. Сверхтонкая структура, эффект Зеемана и расщепление линий в спектре тербия. Davis Sumner P. Hyperfine structure, Zeeman effects, and separation of lines in terbium spectra. «Astrophys. J.», 1960, 132, № 2, 486—492 (англ.).—Спектр тербия возбуждался в дуге, искре и в трубке с безэлектродным разрядом и изучался на спектрографе с эшеллой. Произведена оценка относительных интенсивностей ~3500 линий в дуге и искре. Сверхтонкое расщепление измерено на 232 линиях. Эффект Зеемана изучался на ~600 линиях, причем почти для 90% линий структура не разрешена. Почти половина измеренных линий показывает сверхтонкую структуру, не укладывающуюся в правило интервалов.

Н. Яшин

9Б35. Сверхтонкая структура некоторых линий Hg I. Rank D. H., Skorinko George, Eastman D. P., Saksena C. D., McCubbin T. K., Jr, Wiggins T. A. Hyperfine structures of some Hg I lines «J. Opt. Soc. America», 1960, 50, № 11, 1045—1052 (англ.).—Методом оптич. атомной спектроскопии с высокой точностью измерена сверхтонкая структура линий 5461, 4538, 4047 и 15295 A Hg I. Определены величины расщеплений некоторых состояний для изотопов Hg^{199} и Hg^{201}: $\Delta\nu(^3S_1, Hg^{199}) = 1{,}0761 \pm 0{,}0005$; $\Delta\nu(^3S_1, Hg^{201}) + 1{,}0608 \pm 0{,}0005$; $\Delta\nu(^3P_2, Hg^{199}) = 0{,}7576$; $\Delta\nu(^3P_2, Hg^{201}) = 0{,}8458$; $\Delta\nu(^3P_1, Hg^{199}) = 0{,}7371$; $\Delta\nu(^3P_1, Hg^{201}) = 0{,}7184$ *см*$^{-1}$. Получено отношение для ядерных магнитных дипольных моментов этих атомов: $\mu(Hg^{201})/\mu(Hg^{199}) = 1{,}1090 \pm 0{,}0007$.

Н. Яшин

9Б36. Сверхтонкая структура некоторых линий урана и америция в области спектра 1,6—2,1 микрона. Beer R., Bovey L. The hyperfine structure of some uranium and americium lines in the 1.6—2.1 micron region. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 4, 569—574 (англ.).—Изложены предварительные результаты исследования некоторых линий в спектрах U, Np, Pu, Am в области длин волн 1,6—2,1 μ. В качестве источника света использовалась разрядная трубка, наполненная йодидом соответствующего металла и неоном, и возбуждалась ВЧ-генератором. Пластины интерферометра Фабри — Перо изготовлены из плавленого кварца с диэлектрич. покрытиями. Сканирование интерференционной картины осуществлялось изменением давления в барокамере. Регистрация светового сигнала производилась детектором с PbS. Изучены сверхтонкая структура и изотопич. смещение (между изотопами U^{238} и U^{235}, U^{236} и U^{235}) на линиях (в *см*$^{-1}$): 5255,04; 5303,46; 5566,47; 5570,76 и 5641,18. В спектре америция изучена сверхтонкая структура на линиях (в *см*$^{-1}$): 4597,6; 5790,0; 6051,7 и 6105,4. Определенных результатов для Np и Pu в этой области спектра не получено.

Н. Яшин

9Б37. Новые соотношения для *K*- и *L*-сателлитов рентгеновского спектра. Deodhar G. B., Abidi S. T. H. New relationships in the X-ray K und L satellites. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 14, 319 (англ.).—Подобраны аналитич. зависимости для разностей частот сателлитов двух соседних элементов: $\delta(\nu/R) = (\nu/R)_{Z+1} - (\nu/R)_Z$. Для коротковолновых и длинноволновых K_α-сателлитов они имеют вид соответственно: $\delta = 1{,}55\,(Z-1)\,(11 \leqslant Z \leqslant 35)$ и $\delta = 1{,}53 \times (Z-1)\,(33 \leqslant Z \leqslant 42)$. Сходство этих выражений показывает, что природа коротковолновых и длинноволновых сателлитов одинакова. Для L_α-сателлитов имеют место аналогичные соотношения: $\delta = 0{,}25 \times (Z-4)(33 \leqslant Z \leqslant 42)$ и $\delta = 0{,}25\,(Z-3)(44 \leqslant Z \leqslant 53)$.

И. Никифоров

9Б38. Столкновение электронов с атомами водорода. V. Возбуждение метастабильного 2*S*-состояния атомов водорода. Stebbings R. F., Fite Wade L., Hummer David G., Brackmann R. T. Collisions of electrons with hydrogen atoms. V. Excitation of metastable 2S hydrogen atoms. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 6, 1939—1945 (англ.).—Исследован процесс возбуждения метастабильного 2*S*-состояния атома H электронами с энергией до 600 *эв*. После бомбардировки электронами атомы H проходили через электрич. поле, существенно сокращающее время жизни атомов в метастабильном состоянии. Результирующее излучение α-линии серии Лаймана регистрировалось с помощью счетчика фотонов. Сечение возбуждения 2*S*-состояния вычислялось по измеренным относительным интенсивностям излучения, связанного с переходами с 2*s*- и 2*p*-уровней, и по известному сечению возбуждения 2*P*-состояния, измеренному авторами ранее. Для энергий свыше 300 *эв* сечение процесса хорошо согласуется с расчетами в борновском приближении, что подтверждает корректность результатов. Однако величины сечения до 40 *эв* существенно превышают величины, полученные Лихтеном и Шульцом (РЖХим, 1960, № 20,79928), хотя по форме кривые идентичны (нормировка при 40 *эв* дает точное совпадение обоих результатов). Авторы считают, что относительные измерения Лихтена и Шульца более точные, особенно вблизи порога. Однако совпадение сечения с борновским дает основание считать нормировку правильной. Таким образом, несогласованность результатов остается неясной. Авторы получили также угловое распределение 2*s*-атомов, которое представлено в виде энергетич. зависимостей при фиксированных углах рассеяния. Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 17, 68326.

А. Зимин

9Б39. Квантовая теория атомной структуры. Тома 1, 2. Slater John C. Quantum theory of atomic structure. Vol. 1, 2. New York — Toronto — London, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1960, XII, 502 pp., ill.; X, 439 pp. (англ.)

9Б40. Периодичность химических свойств. Sanderson Robert Thomas. Chemical periodicity. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, Ltd, 1960, X, 330 pp., ill., 94 sh. (англ.)

См. также: Расчет многоэлектронных систем 9Б173. Ат. спектры 9Б171

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Редакторы *В. Т. Алексанян, А. А. Мальцев, Т. К. Ребане*

9Б41. Многократные обменные интегралы в выражении для валентной связи и квазилокализация. VI. Изучение циклобутадиена по методу Гайтлера — Лондона — Слейтера — Паулинга. VII. Расчет состояний π-электронов в циклобутадиене. VIII. Изучение π-электронных состояний циклобутадиена методом молекулярных орбит. Такэкиё Сёдзабуро. «Буссэйрон кэнкю», 1960, 7, № 2, 142—151; № 3, 226—234; 273—276 (японск.).—*VI.* Подробно изложен расчет уровней энергии и волновых функций π-электронов циклобутадиена

(I) в методе суперпозиции валентных схем. Табулированы многочисленные интегралы.

VII. Рассчитаны энергии возбуждения (в *эв*) π-электронных переходов в I по методу суперпозиции валентных схем: $^1A_{1g}$ 1,99; $^1B_{1g}$ 5,70.

VIII. По методу МО рассчитаны энергии возбуждения (в *эв*) π-электронных переходов в I: $^1A_{1g}$ 2,55; $^1B_{1g}$ 5,67. Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 19, 76161.
Е. Никитин

9Б42. Формула для сдвига фазы в улучшенном методе Венцеля — Крамерса — Бриллюэна. Moriguchi Haruo. The phase shift formula in the improved WKB method. «Progr. Theoret. Phys.», 1960, 23, № 4, 750—752 (англ.).—Предлагается метод последовательных приближений для расчета фазы рассеяния квазиклассич. радиальной волновой функции. Сущность метода заключается во введении последовательных приближений для потенциала и определения фазы по ф-лам квазиклассич. приближения. Е. Никитин

9Б43. Теоретическое изучение относительных кислотностей замещенных фенилацетонитрилов. Julg André, Fournon Claire. Etude théorique des acidités relatives des nitriles phénylacétiques substitués. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 7—8, 597—599 (франц.).—Методом МО ЛКАО рассчитан вклад сопряженных π-электронов *Q* в энергетич. эффект р-ции АН + В → А⁻ + ВН⁺ для ряда замещенных фенилацетонитрилов АН с основанием В, связанный с отрывом протона от атома С, примыкающего к нитрильной группе. Последовательность значений *Q*, соответствующая возрастающей относительной кислотности АН для метил- и галогензамещенных АН, согласуется с эксперим. данными. Е. Никитин

9Б44. Применение теории молекулярных орбит к хлоролефинам. Favini Giorgio, Carrà Sergio, Simonetta Massimo. Applicazione della teoria degli orbitali molecolari alle cloroolefine. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 2—3, 247—255 (итал.).—Полуэмпирическим методом МО ЛКАО с учетом самосогласования рассчитана π-электронная структура хлористого винила (I), *цис*- и *транс*-дихлорэтилена (II), 1,1-дихлорэтилена (III), трихлорэтилена (IV), тетрахлорэтилена (V), *транс*-2-хлорбутадиена (VI). Кулоновские и двухэлектронные одноцентровые интегралы рассчитывались по эксперим. потенциалам ионизации и энергиям электронного сродства С и Cl. Двухцентровые интегралы оценивались по модели равномерно заряженных сфер. Рассчитанные с учетом взаимодействия конфигураций энергии первых π — π-переходов равны для I—VI соответственно 6,586; 6,384; 6,348; 6,744; 6,992 и 6,057 *эв*, что хорошо совпадает с экспериментом. Максим. расхождение (около 0,3 *эв*) имеет место для VI, причем оно не уменьшается при увеличении числа взаимодействующих конфигураций. Приблизительно на такую же величину различаются эксперим. энергии переходов в *цис*- и *транс*-дихлорэтиленах, хотя использованный полуэмпирич. метод не дает возможности учесть это различие. Сделан вывод о том, что погрешность порядка 0,3 *эв* обусловлена предположением о неизменности σ-электронного остова при возбуждении π-электронов. Е. Никитин

9Б45. Расчет уровней энергии положительного иона бутадиена. Lorquet Jean-Claude. Calcul des niveaux d'énergie de l'ion postitif du butadiène. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 5, 720—721 (франц.).—Методом самосогласованного поля в приближении МО ЛКАО рассчитаны π-электронные уровни энергии иона $C_4H_6^+$. Рассчитанная в одноконфигурационном приближении энергия основного состояния ^2B_g равна $3W_{2p}$ —50,6228 *эв* (W_{2p} — энергия 2pπ-валентного состояния С). Учет взаимодействия 10 конфигураций понижает энергию до $3W_{2p}$ —51,728 *эв*; при этом энергии низших ^2A_u, ^4B_g и ^4A_u состояний равны $3W_{2p}$ — —49,751, $3W_{2p}$ —47,906 и $3W_{2p}$ —45,200 *эв*. Рассчитанные значения энергии очень близки к найденным ранее (РЖХим, 1957, № 16, 53654) методом валентных схем, за исключением возбужденных состояний симметрии ^2B_g, для которых результаты сильно различаются.
Е. Никитин

9Б46. Метод переменной электроотрицательности. VI. Азулен. Brown R. D., Heffernan M. L. The variable electronegativity method. VI. Azulene. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 1, 38—48 (англ.).—Разработанный авторами метод вариации эффективного заряда Z_π π-АО углерода одновременно с нахождением самосогласованных МО впервые применен к молекуле неальтернантного углеводорода — азулена. Учтено отличие длины связи 9—10 в азулене (1,45 A) от обычной для ароматич. связей (1,39 A) и учтены резонансные интегралы, относящиеся к несоседним атомам. Последние полагались пропорциональными соответствующим интегралам неортогональности. Основной результат расчета состоит в получении более равномерного распределения π-электронной плотности в молекуле азулена по сравнению с простым методом МО ЛКАО. Это привело к хорошему согласию рассчитанного дипольного момента (1,33 *D*) с экспериментальным (~1 *D*), в то время как простой метод ЛКАО дает значение 6 *D*. Вычисленные порядки связей находятся в согласии с длинами связей, положенными в основу расчета. Приведены вычисленные значения потенциалов ионизации π-электронов и параметры энергетич. матрицы. Сообщение V см. РЖХим, 1961, 3Б121.
М. Местечкин

9Б47. Вычисление энергии молекулярных орбит макромолекул с сопряженными двойными связями. Koutecký J., Zahradník R. Calculation of molecular orbital energies of macromolecules with conjugated double bonds. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 3, 811—819 (англ.; рез. русск.).—Вычислены энергии МО восьми типов макромолекул (всего 43 в-ва) с сопряженными двойными связями при помощи простого метода МО ЛКАО. Из результатов вычислений вытекает, что разность энергии наивысшего занятого и наинизшего незанятого уровней у некоторых исследуемых молекул является величиной того же порядка, что и «энергетическая щель» у полупроводников.
V. Knesslová

9Б48. Новый способ изображения валентных структур. Linnett J. W. Valence-bond structures: a new proposal. «Nature» (Engl.), 1960, 187, № 4740, 859—860 (англ.).—Предложена новая модификация структурных ф-л (СФ) молекул, содержащих сопряженные π-связи. Помимо штриха, отвечающего паре электронов с антипараллельными спинами, введены различные обозначения для электронов со спином +½ и −½. Новые СФ передают октет электронов вокруг каждого атома. Хотя и в этом случае электронное строение сопряженных молекул может быть выражено лишь комбинацией нескольких СФ, последние передают некоторые свойства молекул лучше, чем обычные СФ. Так, напр., можно с помощью СФ отобразить основное триплетное состояние молекулы O_2, понять повышенную стабильность молекулы CO_2 по сравнению с обычной структурой O=C=O, повышенную стабильность C_6H_6 по сравнению со структурами Кекуле и т. д.
Е. Шусторович

9Б49. О фермион-фермионном взаимодействии в предельном случае высоких энергий. Yoshimura Tetz. On high energy limit of fermion-fermion interaction. «Progr. Theoret. Phys.», 1960, 23, № 4, 569—57? (англ.)

9Б50. Радиусы ионов в молекулах газообразных неорганических соединений элементов главных групп периодической системы. Краснов К. С. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 2, 209—216.—Методом, аналогичным методу Паулинга для кристаллов, автором ра[сс]

считаны радиусы ионов в молекулах соединений главных групп периодической системы и на основе аддитивности ионных радиусов вычислены межатомные расстояния в 114 молекулах газообразных неорганич. соединений. Для 96 молекул величина отклонения суммы ионных радиусов в среднем 2—3%. Значительные отклонения от аддитивности, наблюдающиеся в ряде случаев, можно объяснить, по мнению автора, с помощью представления о поляризации ионов.

В. Спиридонов

9Б51. **Расщепление связи алкил — кислород в эфирных лигандах в результате реакций с переносом электрона.** Fraser R. T. M. Alkyl-oxygen fission of ester ligands in electron-transfer reactions. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Sept., 317 (англ.).—Исследуется механизм омыления сложноэфирного лиганда в комплексных ионах типа $[(NH_3)_5CoX]^{2+}$ (I) где X — органич. лиганд, в результате р-ции с переносом электрона (под действием ионов Cr^{2+} или V^{2+} в водн. р-ре). Масс-спектрометрич. анализ показал, что при этом происходит расщепление связи алкил — кислород (РЖХим, 1960, № 12, 46213). В пользу этого механизма свидетельствует установленный автором факт: если X — кислый бут-2-енилфумарат, то взаимодействие I с V^{2+} приводит не только к 2-бутен-1-олу, но и к 3-бутен-2-олу (20 ± 5%).

В. Быховский

9Б52. **Пробойный потенциал и структура молекул ненасыщенных углеводородов в газах.** Crowe R. W., Devins J. C. Sparking potential and molecular structure of unsaturated hydrocarbon gases. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 413—418 (англ.).—Описаны эксперименты, в которых изучалась связь пробойного напряжения в газах и строения молекул этих газов. Из расчетов, основанных на теории Таунсенда, следует, что пробойное напряжение V_s в газах, где нет прилипания электронов, связано с эффективным мол. сечением рассеяния электронов (σ). σ в молекулах углеводородов определяется вкладом отдельных электронных связей. Измерения авторами V_s для ряда насыщ. углеводородов показали, что σ пропорционально числу только связей C—H в молекуле и не зависит от их расположения. Показано, что связи C—H вклада в σ не дают (эффект экранирования). Аналогичные измерения проделаны для ненасыщ. углеводородов. Показано, что вклад в σ связей C=C в молекулах олефинов, независимо от положения связей, более чем в три раза превосходит вклад связей C—H в алканах. Вклад связи C—C равен нулю. Большой вклад связи C=C объясняется, по-видимому, тем, что π-электронная орбита широко размазана в пространстве. Наличие системы сопряженных связей (бутадиен-1,3 и бензол) приводит к увеличению вклада в σ каждой связи C=C. Измерение V_s в циклопентане показало, что связи в нем дают вклад в σ, который может быть объяснен примесью π-электронных связей.

Е. Франкевич

9Б53. **Температурная зависимость масс-спектров углеводородных молекул и ее значение в рамках статистической теории.** Ehrhardt H., Osberghaus O. Temperaturabhängigkeit der Massenspektren von Kohlenwasserstoffmolekülen und ihre Bedeutung im Rahmen der statistischen Theorie. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № 7, 575—584 (нем.).—На масс-спектрометре исследована зависимость распределения интенсивностей линий в масс-спектрах ряда насыщ. и ненасыщ. углеводородов от т-ры. Т-ра ионизационной камеры изменялась в диапазоне 100—700°. Результаты обсуждены с точки зрения квазиравновесной теории масс-спектров (Rosenstock H. M. и др. «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 1952, 38, 667). Колич. сравнение выводов теории и эксперимента проведено на примере пропана. Расхождение может быть объяснено отсутствием сведений об энергии возбуждения, оставляемой электроном у мол. иона. Показано, что по температурной зависимости масс-спектра можно определить константу скорости распада возбужденных электронным ударом ионов.

Е. Франкевич

9Б54. **Масс-спектрометрические исследования свободных радикалов. XVIII. Потенциалы ионизации сопряженных углеводородных радикалов и энергии сопряжения радикалов и карбониевых ионов.** Harrison A. G., Lossing F. P. Free radicals by mass spectrometry. XVIII. The ionization potentials of conjugated hydrocarbon radicals and the resonance energies of radicals and carbonium ions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 5, 1052—1054 (англ.).—На масс-спектрометре измерены потенциалы ионизации (ПИ) следующих радикалов: β-нафтилметила (I), α-нафтилметила (II) и дифенилметила (III), полученных при пиролизе β-нафтилметилбромида, α-нафтилметиламина и бензгидриламина соответственно. ПИ определены по расстоянию между прямолинейными участками на кривых появления исследуемых ионов и ионов Xe^+, отложенных в полулогарифмич. масштабе. Получены результаты для I, II и III соответственно (в *эв*): 7,56 ± 0,05; 7,35 ± 0,1; 7,32 ± 0,1, что хорошо совпадает с теоретич. значениями, рассчитанными по методу самосогласованных МО (РЖХим, 1956, № 21, 67611). Измеренные ПИ и литературные значения энергий диссоциации использованы для расчета энергий сопряжения радикалов аллила, бензила, I, II и III, а также соответствующих карбониевых ионов. Показано, что энергия сопряжения больше для карбониевых ионов, чем для соответствующих радикалов, в согласии с теорией самосогласованных МО. Сообщение XVII см. РЖХим, 1961, 1Б75.

Е. Франкевич

9Б55. **Масс-спектрометрическое исследование реакций и свойств свободных радикалов и атомов.** Wagner G. Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionen und Eigenschaften freier Radikale und Atome. «Gaswärme», 1960, 9, № 8, 253—257 (нем.).—Рассмотрены основные методы исследования свободных радикалов с помощью масс-спектрометра. Радикалы, возникающие в спец. реакторе, находящемся вблизи ионного источника, могут переноситься в источник в потоке инертного газа или в мол. пучке. Одним из основных методов выделения сигнала от ионизированных свободных радикалов на фоне сигнала ионов с равной массой, образовавшихся при диссоциативной ионизации молекул, является метод Эльтентона (Eltenton G. C. «J. Chem. Phys.», 1947, 15, 455). Метод основан на том, что ионы, образующиеся из радикалов, попавших в ионизационную камеру масс-спектрометра, имеют меньший потенциал появления, чем такие же ионы, образующиеся при диссоциативной ионизации молекул. Поэтому при работе с пониженным ионизирующим напряжением ионы преимущественно образуются из радикалов. При относительно большой конц-ии радикалов, поступающих в источник ионов, возможно выделение сигнала от них путем периодич. модуляции потока радикалов. Дан краткий обзор работ по масс-спектрометрич. исследованию р-ций свободных радикалов.

Е. Франкевич

9Б56. **Реакции перезарядки, вызывающие внутренние химические изменения. Радикалы метила, метилена и водорода, образованные в реакциях аргона и метана.** Melton C. E. Charge transfer reactions producing intrinsic chemical change: methyl, methylene, and hydrogen radicals produced from argon and methane reactions. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 647—651 (англ.).—Исследованы процессы, происходящие при столкновениях ионов Ar^+ с молекулами CH_4 и ионов Kr^+ с CH_4 в ионизационной камере масс-спектрометра. Процессы были идентифицированы в результате измерения потенциалов появления первичных и вторичных ионов и зависимости их токов от давления. Энергия ионов, вступающих в р-ции, 0—0,2 *эв*; давление в ионизационной камере 0,1—0,5 *мм* рт. ст. Показано, что при столкновениях Ar^+ +

$+ CH_4$ образуются следующие продукты (в скобках указаны сечения образования соответствующих ионов в $см^2 \cdot 10^{-16}$: $\to Ar = CH_4{}^+$ (20), $\to Ar = CH_3{}^+ = H$ (104), $\to Ar + CH_2{}^+ + H_2$ (20). При столкновениях $Kr^+ + CH_4 \to Kr + CH_4{}^+$; $Kr^{+*} + CH_4 \to Kr + CH_3{}^+ + H$ (обе последние р-ции идут с примерно равными сечениями). Отмечено, что р-ции перезарядки, сопровождающиеся хим. изменениями, могут быть столь же важны в радиационно-химических превращениях, как и обычная перезарядка. Е. Франкевич

9Б57. **Электронографическое исследование строения молекулы трихлорацетонитрила.** Livingston R. L., Page W. L., Rao C. N. R. An electron diffraction investigation of the molecular structure of trichloroacetonitrile. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 19, 5048—5051 (англ.).—Электронографически изучено строение молекулы Cl_3CCN (I). Электронограммы паров I получены с использованием вращающегося сектора; оценка относительных интенсивностей и измерение диаметров интерференционных колец производились визуально. Из анализа кривой радиального распределения и сопоставления теоретич. кривых интенсивности, построенных для различных моделей I, с экспериментальной найдены следующие значения межатомных расстояний (в А) и углов: C—N $1{,}16_5 \pm 0{,}02_5$, C—C $1{,}46_5 \pm 0{,}02_5$, C—Cl $1{,}76_5 \pm 0{,}01$, $\angle CCCl$ $109{,}5 \pm 1°$. В. Спиридонов

9Б58. **Вращательная релаксация в хлористом водороде.** Breazeale M. A., Kneser H. O. Rotational relaxation in hydrogen chloride. «J. Acoust. Soc. America», 1960, 32, № 7, 885—886 (англ.).—Импульсным методом исследовано поглощение звука в HCl. Избыток поглощения над величиной, определенной вязкостью и теплопроводностью, приписан процессам вращательной релаксации. Найдено, что число столкновений z, приводящих к вращательной дезактивации HCl, равно 7, несмотря на большие величины вращательных квантов. Число z для H_2 и D_2 равно 350 и 200 соответственно. Такое сильное различие связывается с существенным диполь-дипольным взаимодействием сталкивающихся молекул HCl. Возможно, что механизмы вращательной (HCl) и колебательной (ранее исследованного случая NO) дезактивации двухатомных молекул, обладающих большими дипольными моментами, одинаковы. Е. Никитин

9Б59. **Новые исследования по спектроскопии.** Ухолин С. А. «Вестн. АН СССР», 1960, № 11, 127—128

9Б60. **Переход $^3\Sigma \to {}^1\Sigma$ в молекуле водорода под влиянием катализатора.** Гордадзе Г. С. «Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т», 1958 (1959), № 1 (62), 139—142 (рез. груз.).—Вычислена вероятность перехода $^3\Sigma \to {}^1\Sigma$ при образовании молекулы H_2 в присутствии катализатора, который моделируется атомом H. В основу рассмотрения положено представление о пересечении потенциальных кривых $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$, изложенное в более ранней работе автора (РЖХим, 1956, № 13, 38637). В. Быховский

9Б61. **Спектр монохлорида железа в видимой области спектра.** Reddy S. Paddi, Rao P. Tiruvenganna. The spectrum of iron monochloride in the visible. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 4, № 1, 16—22 (англ.).—Исследован с большой дисперсией в области 4690—6560 A спектр испускания FeCl, в котором выделено 4 системы полос, обозначенных как системы III, IV, V и VI. Система III, имеющая сложную структуру полос, отнесена к переходу $^4\Pi_{a,b} - {}^4\Sigma$, в котором состояние $^4\Sigma$ является общим с нижним состоянием ранее известной (Müller W., Helv. Phys. Acta, 1943, 16, 3) системы II. Канты ветвей Q_4 системы III представлены ф-лой $\nu = 20562{,}5 + 370{,}0(v' + {}^1/_2) - 2{,}2(v' + {}^1/_2)^2 - 395{,}4(v'' + {}^1/_2) + 0{,}3(v'' + {}^1/_2)^2$. Полосы систем IV—VI имеют одиночные канты, причем системы V и VI связаны с переходами между возбужденными состояниями и могут быть представлены соответственно ф-лами $\nu = 16481{,}4 + 206{,}8(v' + {}^1/_2) - 1{,}2(v' + {}^1/_2)^2 - 196{,}8(v'' + {}^1/_2) + 1{,}1(v'' + {}^1/_2)^2$ и $\nu = 15439{,}9 + 201{,}3(v' + {}^1/_2) + 0{,}7(v' + {}^1/_2)^2 - 197{,}9(v'' + {}^1/_2) + 0{,}5(v'' + {}^1/_2)^2$. А. Мальцев

9Б62. **Полосатые спектры NiCl и NiBr в видимой области спектра.** Reddy S. Paddi, Rao P. Tiruvenganna. The band spectra of NiCl and NiBr in the visible. «Proc. Phys. Soc.», 1960, **75**, № 2, 275—279 (англ.).—Исследованы с большой дисперсией спектры испускания молекул NiCl и NiBr в области 3900—4800 A. В спектре NiCl найдено 9 коротких систем полос, а в спектре NiBr — 6. Для всех систем определены ν_e или ν_0, ω_e', ω_e'', $\omega_e'x_e'$ и $\omega_e''x_e''$. Наблюдаемый в спектре NiBr изотопный эффект подтверждает проведенный колебательный анализ. Для ряда систем дано предположительное отнесение к типу электронного перехода. А. Мальцев

9Б63. **Спектры фосфоресценции некоторых фенолов при температуре жидкого кислорода.** Зудин А. А. «Научн. зап. Физ.-матем. фак. Одесск. гос. пед. ин-та», 1958, **22**, № 1, 53—56.—См. РЖХим, 1959, № 18, 63437. Р. Нурмухаметов

9Б64. **Флуоресцирующие производные 1,2,3-триазола. VIII. Некоторые производные 2-фенилнафто-(1,2)-триазола.** Doбáš J., Pirkl J. Fluoreszierende Derivate des 1,2,3-Triazols. VIII. Einige Derivate des 2-Phenylnaphtho-(1,2)triazols. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 912—918 (нем.; рез. русск.).—Окислением соответствующих орто-аминоазокрасителей при помощи $CuSO_4$ приготовлен ряд замещенных в положениях 4′(R′) и 3′(R″) фенильного ядра производных 2-фенилнафто-(1,2)-триазол-6-сульфоновой к-ты и исследованы их спектральные свойства. В форме Na-солей приготовлены следующие соединения (Б — безводная соль, М — моногидрат, Д — дигидрат) R′ = R″ = H, M; R′ = OH, R″ = OH, M; R′ = H, R″ = OH (I), M; R′ = OCH_3, R″ = H, Д; R′ = H, R″ = OCH_3, Б; из **I** и $(CH_3)_2SO_4$ R′ = NH_2, R″ = H (II); R′ = H, R″ = NH_2; R′ = Cl, R″ = H, M; R′ = H, R″ = Cl, M; R′ = SO_3Na, R″ = H, Д; R′ = H, R″ = SO_3Na, Д; R′ = COOH, R″ = H, Д; R′ = H, R″ = COOH, Д; R′ = $CONH_2$, R″ = H; R′ = CN, R″ = H; из соединения II р-цией Сандмейера получено R′ = H, R″ = CN, M. Водн. р-ры Na-солей (10^{-5} молей) характеризуются совпадающими спектрами поглощения с тремя максимумами значений — в областях 336—350, 280—295 и 222—231 *mμ*. Совпадают также и спектры флуоресценции (Ф) с максимумами около 400 *mμ*. Электрофильные группы в положении 4′ повышают интенсивность Ф (их действие возрастает в ряду Cl, SO_3Na, COOH, $CONH_2$, CN), а электронодонорные группы OH и NH_2 понижают интенсивность Ф. Группы OH и NH_2 в положении 3′ в водн. р-ре гасят Ф, а электрофильные группы в положении 3′ не оказывают на нее заметного влияния. Носителем Ф исследуемых соединений является *o*-хиноидная структура системы. По мере стабилизации этой структуры электрофильными группами в положении 4′ фенольного ядра (или же ее нарушения электронодонорными группами) происходит соответственное усиление (или ослабление Ф). Сообщение VII см. РЖХим, 1959, № 22, 78638. А. Em

9Б65. **Перенос энергии в растворах флуоресцирующих пластиков.** Birks J. B., Kuchela K. N. Energy transfer in fluorescent plastic solutions. «Disc. Faraday Soc.», 1959, № 27, 57—63 (англ.).—Исследована флуоресценция р-ров 1,1′,4,4′-тетрафенил-1,3-бутадиена (I) в полистироле (II) под действием света λ 220—350 *mμ*. В указанной области длин волн измерены спектры поглощения I в II и циклогексане и в р-ре $CHCl_3$ и в виде пленок. Для р-ров I в II $10^{-6} - 10^{-2}$ *M* измерены спектры люминесценции. При λ > 300 *mμ*, где II почти прозрачен, доля света, испу

каемого I в виде флуоресценции, равна доле поглощаемого им света. Поэтому в качестве коэф. переноса энергии принято отношение $f = I/I_0$, где I — интенсивность люминесценции I, I_0 — интенсивность света, поглощаемого II. I и f линейно растут с конц-ией до $\sim 10^{-4}$ M, а при дальнейшем увеличении конц-ии до 10^{-2} M они увеличиваются гораздо быстрее. В области 240—270 $m\mu$ f не зависит от λ. При $c > 10^{-4}$ M f уменьшается при $\lambda < 240$ $m\mu$, что объясняется авторами поглощением света в тонком (1 μ) поверхностном слое образца. Вводя между образцами и источником света пластинки из II, не содержащие I, авторы показали, что при конц-иях $< 10^{-4}$ M и λ 240—270 $m\mu$ перенос энергии от II к I происходит в результате реабсорбции люминесценции, испускаемой II. При конц-иях $> 10^{-4}$ M основную роль играет безызлучательный перенос энергии.

В. Кронгауз

9Б66. Влияние растворителя на $n \to \pi^*$-переходы в пиразине. Krishna V. G., Goodman Lionel. Solvent effects on $n \to \pi^*$ transitions in pyrazine. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 381—386 (англ.).—Исследованы спектры испускания и поглощения пиразина (I) и 2,5-диметилпиразина (II) при 77° К в твердых аморфных р-рителях (А) метилциклогексан — изопентан (1 : 4), (В) эфир — изопентан — этанол (5 : 5 : 2). Сравнение спектров в р-рителях А и В обнаруживает смещение в коротковолновую сторону в поглощении на ~ 60 cm^{-1} для полосы 0—0 перехода $S \to S'$ и на ~ 1200 cm^{-1} для максимума поглощения. В спектре испускания, напротив, при переходе от А к В наблюдается смещение в длинноволновую сторону на ~ 60 cm^{-1} для полосы 0—0 и ~ 600 cm^{-1} для максимума. Эти сдвиги объясняются франк-кондоновским смещением в результате образования водородных связей N···H—O между молекулами I и II с молекулами р-рителя В. Увеличение эффективного заряда АО неподеленной пары N при возбуждении $n \to \pi^*$ приводит к уменьшению равновесной длины связи N···H и к соответствующим сдвигам полос в спектре слабо протонированных I и II. Этот же эффект р-рителя объясняет ранее наблюдавшиеся различия (сдвиг около 600 cm^{-1}) в спектрах поглощения $S \to T$ и испускания $T \to S$. Обнаружение франк-кондоновского сдвига в спектрах протонированного I подтверждает ранее высказанную точку зрения о существенном влиянии водородной связи на спектры $n \to \pi^*$-переходов.

Е. Никитин

9Б67. Структура внутрикомплексных соединений двухвалентных металлов с ализарин-3-сульфонатом. Mukherji Anil K., Dey Arun K. «Виджнана паришад анусандхан патрика, Vijnana parishad anusandhan patrika, Res. J. Hindi Sci. Acad.», 1958, 1, № 1, 23—27 (хинди; рез. англ., нем.).—Спектрофотометрически установлено, что в образовании внутрикомплексных соединений 2-валентных металлов с ализарин-3-сульфонатом участвуют два атома O оксигрупп; хиноидный атом O не образует связи с металлом.

Из резюме авторов

9Б68. Полоса $n \to \pi^*$-перехода аценафтенхинона. Kuboyama Akira. The $n \to \pi^*$ transition band of acenaphthenequinone. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 8, 1027—1030 (англ.).—Исследован спектр поглощения аценафтенхинона (I) в различных р-рителях в области 400—540 $m\mu$. Полоса λ(макс.) 500 $m\mu$ (ε(макс.) ≈ 20) отнесена к $n \to \pi^*$-переходу несвязывающего электрона кислорода на возбужденную π-МО. Наблюдаемое сильное коротковолновое смещение полосы I в хлороформе и диоксане (по отношению к спектру в р-ре бензола) объясняется соответственно влиянием водородной связи или образованием мол. комплексов. Это согласуется с теоретич. представлениями об образовании комплексов с переносом заряда в р-рах хинонов (РЖХим, 1959, № 17, 59714). Обнаруженное расщепление полосы (~ 700 cm^{-1}) в р-ре CS_2 указывает на существование двух $n \to \pi^*$-переходов, ранее обнаруженных в спектре n-бензохинона. Отношение интенсивностей компонент полосы не зависит от т-ры.

Е. Никитин

9Б69. Поляризация двух первых электронных переходов в пирене. Hochstrasser Robin M. Polarization of the first two electronic transitions of pyrene. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 459—463 (англ.).—Исследованы спектры поглощения твердых кристаллич. р-ров пирена (I) в фенантрене (II) и в дибензиле (III) для света, поляризованного вдоль кристаллич. осей a и b. Отношение оптич. плотностей D_b/D_a для двух поляризаций слабо зависит от длины волны в области 3500—3800 A. Абс. величина $D_b/D_a \approx 1{,}6$—$1{,}8$ (для I в II) близка к теоретической (2,04), рассчитанной в предположении, что ориентация молекулы I в решетке II приблизительно совпадает с ориентацией примесных молекул антрацена в той же решетке и что дипольный момент перехода направлен по короткой оси симметрии I. Это дает возможность классифицировать первое возбужденное состояние ($\lambda \geqslant 3800$ A) как состояние $^1B_{3u}$. Вторая область поглощения ($\lambda \geqslant 3500$ A) отнесена к переходу того же типа ($^1A_{1g} \to {}^1B_{3u}$) на основе данных по поляризации полос поглощения кристалла I + III. Такая интерпретация переходов согласуется с выводами других эксперим. работ, но противоречит результатам теоретич. расчета (РЖХим, 1957, № 7, 21942).

Е. Никитин

9Б70. Комплекс амилозы с йодом. II. Влияние неорганических солей. III. Потенциометрические и спектрофотометрические исследования. Kuge Takashi, Ono Sôzaburo. Amyloseiodine complex. II. Effects of inorganic salts. III. Potentiometric and spectrophotometric studies. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 9, 1269—1272; 1273—1278 (англ.).—*II*. Спектроскопическим методом исследовано комплексообразование амилозы с йодом в водн. р-ре. Обнаружено влияние различных неорганич. солей (KJ, KBr, KCl, $ZnSO_4$, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и др.) на спектры поглощения р-ра. При повышении валентности добавляемого иона его эффективность в отношении облегчения р-ции образования синего комплекса амилозы с йодом увеличивается. Из наличия солевого эффекта сделан вывод, что агрегация параллельно ориентированных первичных спиральных комплексов амилозы с йодом существенна для образования синего стабильного комплекса.

III. Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами исследована термодинамика р-ции окрашивания амилозы с йодом. Энтальпия р-ции $\Delta H = -15{,}5$ *ккал* на моль J_2 (потенциометрич. титрование, 16°) и не зависит от вискозиметрич. длины цепи и рода крахмала амилозы. Измерен температурный ход кривых поглощения при 640, 350 и 288 $m\mu$ в интервале 0—60°. Показано, что J_3^-, адсорбированный на поверхности амилозы, приводит к ошибке при спектрофотометрич. определении конц-ии свободного йода; при более высоких т-рах ошибка уменьшается. ΔH р-ции растет с повышением т-ры и составляет $-20{,}8$ *ккал* на моль J_2 при 50°. Сообщение I см. РЖХим, 1954, № 16, 37551.

В. Быховский

9Б71. Связь между электронными спектрами поглощения и пространственными конфигурациями сопряженных систем. II. *o*-Алкил- и *o,o'*-диалкилдифенилы. Suzuki Hiroshi. Relations between electronic absorption spectra and spatial configurations of conjugated system. II. *o*-Alkyl- and *o,o'*-dialkylbiphenyls. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1959, 32, № 12, 1350—1356 (англ.).—В продолжение предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1961, 1Б66) рассмотрены литературные данные по электронным спектрам поглощения различных *o*-алкил-, *o,o'*-диалкил-, *n*-алкил- и *n,n'*-диалкилдифенилов, а также эксперим. данные автора по спектрам *o*-метила, *o,o'*-диметил- и *n,n'*-диметилдифенилов.

Установлено, что с увеличением числа заместителей в орто-положении полоса сопряжения дифенила смещается в коротковолновую сторону и ослабляется, а в спектре *о,о'*-ди-*трет*-бутилдифенила вообще отсутствует. Наблюдаемый эффект объясняется ослаблением сопряжения между фенильными кольцами из-за стерич. препятствий, вносимых орто-заместителями. Угол поворота θ между бензольными кольцами, как показывает расчет, составляет около 60° для орто-алкилзамещенных дифенила и не зависит заметным образом от длины алкильной цепи. Значение θ для орто, орто'-дизамещенных равно ~70°. При вычислениях учитывался батохромный эффект, вносимый орто-заместителями. Результаты расчета для орто, орто'-дизамещенных дифенила показывают, что молекулы этих в-в имеют не *транс*-, а *цис*-конфигурацию в отношении положения орто-заместителей. Для *транс*-конфигурации эффект должен был быть таким же, как и в случае орто-замещенных дифенилов. В. Алексанян

9Б72. **Спектры поглощения в ближней ультрафиолетовой области акролеина и кротонового альдегида.** Inuzuka Kozo. Near ultraviolet absorption spectra of acrolein and crotonaldehyde. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 5, 678—680 (англ.).—Сняты спектры поглощения в области 25 000—33 300 *см*$^{-1}$ акролеина (I) и кротонового альдегида (II) в парах и в р-ре в CCl_4 и в спирте. В CCl_4 оба соединения имеют одну слабую полосу с четырьмя плечами. В спирте эта полоса сдвигается в коротковолновую сторону на 400 *см*$^{-1}$ для I и на 900 *см*$^{-1}$ для II, что характерно для полосы $n-\pi^*$-перехода. В парах I имеется полоса 0—0 при 25 873 *см*$^{-1}$ и три коротковолновые полосы с колебательными частотами 1427, 1271 и 498 *см*$^{-1}$. Эти полосы отнесены соответственно к вал. кол. C=C, вал. кол. C=O и деф. кол. скелета в возбужденном состоянии. Для II полоса 0—0 перехода находится при 26 518 *см*$^{-1}$, а соответствующие колебательные частоты в возбужденном состоянии имеют значения 1360, 1237 и 450 *см*$^{-1}$. Для выяснения несколько удлиняется карбонильная связь при $n-\pi^*$-переходах, вычислена интенсивность полос поглощения. Из сравнения эксперим. данных и результатов вычисления установлено, что длина связи C=O при $n-\pi^*$-переходе увеличивается на 0,1 A. Н. Куплетская

9Б73. **Спектры поглощения в ближней ультрафиолетовой области некоторых тиенилкетонов.** Mangini Angelo, Tundo Antonio. The near U. V.-absorption spectra of some thienylketones. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 694—698 (англ.).—Изучены спектры поглощения 16 2-ацетил, 2-ароил-, 2,5-диацетил- и 2,5-диароилтиофенов и их 3,4-диметильных производных в р-ре *н*-гексана в области 210—400 *мμ*. Все соединения имеют 3 полосы поглощения. Первая с λ > 310 *мμ* и низкой или средней интенсивностью (lg ε 1,86~3,15), часто проявляющаяся в виде перегиба, относится к переходам *N—A*, характерным для карбонильной группы. Две другие интенсивные полосы (lgε 3,80—4,37) лежит при λ ⩽ 300 *мμ*. Более длинноволновая из них принадлежит возбуждению тиенилкарбонильного хромофора (переход *N—V* π—π-типа), более коротковолновая — возбуждению тиенильного кольца (тоже переход *N—V* π—π-типа). В ряде случаев эти полосы сливаются в одну. В ароилтиофенах на коротковолновую полосу накладывается поглощение ароилкарбонильного хромофора. У 2,5-диацетил- и 2,5-диароилтиофенов тиенилкарбонильное взаимодействие увеличивается, что сказывается в длинноволновом сдвиге и в увеличении интенсивности соответствующей полосы. Введение метильных групп в положения 3 и 4 тиенильного кольца у 2-ацетил- и 2,5-диацетилтиофенов почти не изменяет спектра поглощения, тогда как у ароилтиофенов происходит заметное изменение спектра и более отчетливо проявляется поглощение ароилкарбонильного хромофора. Это объясняется увеличением взаимодействия фенила с карбонильной группой вероятно, вследствие стерич. препятствий. Н. К

9Б74. **Потенциальные постоянные Юри — Бредли двуокиси азота и ее димера иона нитрита.** Hisatsune I. C., Devlin J. P., Califano S. Urey — Bradley potential constants in nitrogen dioxire, nitrite ion and dinitrogen tetroxide. «Spectrochim. acta, 1960, 16, № 450—458 (англ.).—Составлены потенциальные функции Юри — Бредли, содержащие четыре силовые постоянные в случаях NO_2 и NO_2^- и смесь в случае N_2O_4. Приводятся силовые постоянные NO_2, найденные по опытным значениям частот колебаний молекул $N^{14}O_2$ и $N^{15}O_2$ с применением метода наименьших квадратов (*мдн*/A): $K = 8{,}46$; $H = 0{,}395$; $F = 3{,}03$; $F' = -0{,}1$. Силовые постоянные NO_2^- определены непосредственно по опытным значениям частот и равны 5,80; 0,03; 5,14; —0,1*F*. В обоих случаях достигнуто почти полное совпадение вычисленных и опытных частот. Для определения силовых постоянных N_2O_4 использованы частоты спектров комб. расс. и ИК-спектров $N^{14}{}_2O_4$ и $N_2{}^{15}O_4$, причем на счетной машине вычислены производные от частот по силовым постоянным, уточнение которых выполнено по методу наименьших квадратов. В результате испытания четырех вариантов расчета получены следующие значения: $K_{NO} = 9{,}060$; $K_{NN} = 0{,}7762$; $H_{(OO)} = 0{,}1762$; $F_{(NO)} = 0{,}5188$; $F_{(OO)} = 2{,}308$; $F_{(NO)} = -0{,}1195$. Силовая постоянная взаимодействия двух атомов кислорода в двух нитрогруппах $C = 0{,}2960$. Между вычисленными и опытными частотами имеются значительные расхождения, причем они являются наибольшими для вал. кол. связей N и не могут быть отнесены за счет погрешностей расчетного метода. Сделан вывод о недостаточности силового поля Юри — Бредли и о необходимости введения в расчет силовых постоянных взаимодействия между связями NO. Численные значения силовых постоянных обсуждаются с точки зрения электронной структуры и природы хим. связи в изученных молекулах. М. Ков

9Б75. **Расчет моделей молекул на электронно-счетных машинах. II. Однозамещенные производные бензола.** Schmid Erich W., Brandmüller Josef, Nonnenmacher Gerhard. Molekülmodellrechnungen mit elektronischen Rechenanlagen. II. Monoderivate des Benzols. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 726—733 (нем.).—На электронной машине PERM по программе R2, описанной в сообщении I (РЖХим, 19 5Б134), проведен расчет основных частот и форм колебаний для C_6H_5D, $C_6H_5(CH_3)$, C_6H_5F, C_6H_5Cl, C_6H_5 и C_6H_5J. Силовые постоянные в выражении потенциальной функции взяты из работы (Ingold C. K. Chem. Soc.», [London], 1936, 912; 1946, 222) с поправками на возмущения, обусловленные заместителями. Расчет показывает, что формы одинаковых колебаний для различных производных чрезвычайно близки. Вычисленные частоты обнаруживают хорошее согласие с данными ИК-спектроскопии. А. Ле

9Б76. **Интенсивности вращательных линий в полосах поглощения симметричных молекул типа AB···XYZ$_3$.** Hanson Harvey M., Nielsen Harald H. Intensities of rotation lines in absorption bands of symmetric molecules of the Type AB···XYZ$_3$. «J. Mol. Spectrosc.», 1960, 4, № 6, 468—476 (англ.).—Произведен расчет матричных элементов (МЭ) дипольного момента для колебательно-вращательных переходов с учетом взаимодействия колебания и вращения. Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы подвергается последовательным касательным преобразованиям, приводящим его к диагональному виду. Таким же преобразованиям подвергаются компоненты дипольного момента молекулы, принимающие вид ряда. Подстановка таких рядов в выражения для МЭ, которые вычисляются с применением ψ^0, позвол

представить МЭ также в виде рядов, первые члены которых соответствуют нулевому приближению. Описанный метод вычисления МЭ применен к молекулам типа AB··XYZ$_3$ с симметрией C_{3v}, для которых МЭ вычисляются в первом приближении. МЭ, соответствующие различным колебательно-вращательным переходам, выражены через квантовые числа v, J, K, частоты колебаний и вращательные постоянные. В этом приближении не изменяются правила отбора для J, K, l. М. Ковнер

9Б77. Дополнительные соотношения в циклических системах. Califano S., Grawford Bryce, Jr. Redundancies in cyclic systems. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 571—575 (англ.).—Для вывода дополнительных соотношений между естественными колебательными координатами циклич. молекул составлены скалярные произведения суммы векторов всех сторон многоугольника на эту же сумму и на два взаимно перпендикулярных единичных вектора. Дифференциалы этих скалярных произведений приравниваются нулю. В случае плоских циклов получаются три ур-ния, связывающих изменения длин связей с изменениями валентных углов. В случае неплоских циклов три дополнительных соотношения содержат, кроме названных колебательных координат, еще координаты, характеризующие крутильные колебания связей. Рассмотрены примеры 1,4-диазина, бензола и неплоского четырехчленного цикла с симметрией C_{2v}. М. Ковнер

9Б78. Матрицы среднеквадратичных колебательных амплитуд. VII. Рассмотрение тетраэдрических молекул типа XY$_4$. Cyvin S. J. Vibrational mean-square amplitude matrices. Part VII. Treatment of tetrahedral XY$_4$ molecules. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 5, № 1, 38—43 (англ.).—Ранее описанный метод (РЖХим, 1960, № 20, 79953) определения среднеквадратичных колебательных амплитуд применен к тетраэдрич. молекулам типа XY$_4$. В качестве колебательных координат приняты изменения межатомных расстояний и углов между связями. Потенциальная функция учитывает недиагональные члены. Приведены ф-лы, выражающие средние квадраты колебательных амплитуд через элементы матрицы Σ после приведения по симметрии. Отмечена возможность сравнения вычисленных величин с электронографич. данными. Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 3Б143. Л. Грибов

9Б79. Нормальные колебания и термодинамические свойства гексакарбонилов хрома и молибдена. Kawai Kiyoyasu, Murata Hiromu. Normal vibrations and thermodynamic properties of chromium and molybdenum hexacarbonyls. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 1008—1013 (англ.).—Исследованы нормальные колебания октаэдрич. молекул Cr(CO)$_6$ и Mo(CO)$_6$. Совпадение вычисленных и наблюдаемых частот удовлетворительное. Частоты вал. кол. CO лежат в области 2000—2100 *см*$^{-1}$, деф. кол. Cr — CO и Mo — CO в области 500—650 *см*$^{-1}$ и вал. кол. M-C — в области 330—430 *см*$^{-1}$. На основе данных о частотах вычислены термодинамич. функции при 273—1000° K. Л. Грибов

9Б80. Парциальные частоты пирамидальных гидридов и дейтеридов симметрии C_{3v}. Рыбакова Г. И., Наугольников Б. И., Морозов В. П. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 166—169.—В координатном и импульсном представлениях вычислены парц. частоты колебаний молекул RX$_3$(X = H, D; R = N, P, As, Sb). Эти частоты, а также парц. частоты молекул RD$_3$, вычисленные по приближенной ф-ле $\nu' = \varrho_i\omega_i$ (ϱ_i — функции масс и угла между связями), близки к соответствующим истинным значениям нулевых частот. Вековые ур-ния типов симметрии A_1 и E содержат по три силовых постоянных, и при определении их по опытным значениям частот одних только молекул RH$_3$ получаются в каждом случае только два ур-ния. В качестве третьего ур-ния использовалось условие равенства парц. частот и соответствующих собственных частот. Вычисленные таким способом силовые постоянные и коэф. влияния достаточно близки к значениям, найденным при использовании частот RH$_3$ и RD$_3$. М. Ковнер

9Б81. Предварительное исследование альтернантных сеток симметричных матриц. Samuel Isaac. Première étude des grilles alternantes des matrices symétriques. «Cahiers phys.», 1960, 14, № 116, 209—218 (франц.).—Установлена связь между структурой векового определителя, составляемого в расчете уровней энергии альтернантных углеводородов, и схемами спаривания спинов электронов. На этой связи основан графич. метод составления полинома, соответствующего вековому определителю. Коэф. этого полинома вычисляются путем разбиения определителя на сетки по методу, описанному в предыдущих работах автора (РЖХим, 1959, № 14, 48442; № 23, 80936). Рассмотрены примеры молекул бензола и нафталина. М. Ковнер

9Б82. Потенциальные функции молекул гомологического ряда (CH$_3$)$_n$SiH$_{4-n}$ (n = 1—4). Ковалев И. Ф. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 3, 559—562.—По силовым постоянным молекул этана, дисилана и (CH$_3$)$_n$SiH$_{4-n}$ (n = 1—4), определенным в предыдущих работах автора (РЖХим, 1954, № 4, 10765; № 24, 84870), с помощью метода определителей вычислены коэф. влияния для 79 типов взаимодействия естественных колебательных координат молекул метилсиланов указанного ряда. Результаты сопоставлены с соответствующими коэф. влияния силанов и углеводородов. Сделан ряд выводов об изменчивости жесткости связей и валентных углов и о зависимости частот валентных и деформационных колебаний от коэф. влияния. М. Ковнер

9Б83. Интенсивности полос колебательных спектров и дипольные моменты связей в дейтерированных метанах. Hiller Robert E., Jr, Straley Joseph W. Vibrational intensities and bond moments in deuterated methanes. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 5, № 1, 24—34 (англ.).—По методу экстраполяции Вильсона и Уэллса измерены интегральные интенсивности A_i полос в ИК-спектрах поглощения CH$_3$D, CH$_2$D$_2$ и CHD$_3$. По эксперим. величинам определены $(\partial\mu / \partial Q)_i$ с учетом поправочного коэф. ν_i / ω_i, где ν_i — частота максим. полосы поглощения и ω_i — гармонич. частота. Вычисления электрооптич. параметров μ_{CH} и $(\partial\mu/\partial r)_{CH}$ проводилось в нулевом приближении валентно-оптич. схемы по методу Вильсона. В случае перекрывающихся полос в качестве эксперим. величины использовалась $\Sigma A_i = (N\pi / 3c)\,\Sigma\,(\partial\mu / \partial Q_i)^2\,\nu_i / \omega_i$. Полученная система ур-ний, связывающая электрооптич. параметры и $(\partial\mu / \partial Q)_i$, была решена графически для разных систем знаков. Правильность вычислений проверена по правилу Кроуфорда для изотопич. молекул. Показано, что дипольный момент связей и их производные имеют разные знаки. В предположении, что дипольный момент связи CH имеет полярность C$^+$H$^-$, найдено: $\mu_{CH} = +0{,}33\,D$ и $(\partial\mu / \partial r)_{CH} = -0{,}61\,D / Å$. Л. Г.

9Б84. Абсолютные интенсивности основных колебаний метана в инфракрасной области. Armstrong R. L., Welsh H. L. The absolute intensities of the infrared fundamentals of methane. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 7, 840—852 (англ.).—Измерены в ИК-спектрах поглощения абс. интенсивности полос нормальных колебаний CH$_4$ в смеси с He, Ar и N$_2$ при давлении до 3000 *атм*. Описана конструкция спец. кюветы со сменными окнами из CaF$_2$ и сапфира. Толщина поглощающего слоя равна 0,9 и 1,2 *см*. Обнаружено слабое возрастание интенсивности от давления нейтр. газа, особенно заметное в случае N$_2$. Детально обсуждены раз-

личные ошибки при измерении интенсивностей при больших давлениях. Изучено уширение вращательных линий во вращательно-колебательных полосах при увеличении давления. Л. Грибов

9Б85. **Инфракрасные спектры поглощения. Теория и применение.** Симаути Такэхико, Масуко Энтиро, Наканиси Кодзи. «Кагаку-но рёйку, Kagaku-no ryoiki, J. Japan. Chem.», 1960, прилож. № 40, VIII, 146 стр., илл. (японск.)

9Б86. **Инфракрасный спектр и потенциальная функция хлористого нитрозила.** Landau L., Fletcher W. H. The infrared spectrum and potential function of nitrosyl chloride. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 4, № 3, 276—283 (англ.).—Исследован ИК-спектр поглощения $ClN^{15}O$ (I) и $ClN^{14}O$ (II) в газообразном состоянии в области 300—6000 $см^{-1}$. Выполнено отнесение наблюдавшихся частот и на основании полученных данных вычислены постоянные в ур-нии $G^0(v_1, v_2, v_3) = \Sigma_i \omega_i^0 v_i + \Sigma_i \Sigma_{j \geqslant i} X_{ij}^0 v_i v_j$, описывающем энергию колебательных уровней (в $см^{-1}$ для I и II соответственно): ω_1^0 1786,7 и 1818,3; ω_2^0 597,0 и 612,4; ω_3^0 332,6 и 334,4; X_{11}^0 —17,7 и —18,3; X_{22}^0 —7,6 и —8,0; X_{33}^0 —2,0 и —2,0; X_{02}^0 —7,6 и —8,0; X_{13}^0 —3,9 и —3,9; X_{23}^0 —4,8 и —4,9. Исследованы также возмущения в спектре, обусловленные ферми-резонансом и найдена величина смещения частоты ν_2, равная 8,2 и 9,2 $см^{-1}$ для I и II соответственно. Расчет силовых постоянных молекулы в предположении, что недиагональные члены матрицы F обусловлены ван-дер-ваальсовым взаимодействием, приводит к значениям $K_{NO} = 14{,}12$ *мдн* / A, $K_{NCl} = 1{,}70$ *мдн* / A, $K_\gamma = 0{,}827 \cdot 10^{-11}$ *эрг / радиан*^{2} и $A = 0{,}014$ *мдн* / A (A — постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса). Пренебрежение силами межмолекулярного взаимодействия приводит к незначительным изменениям силовых постоянных. В. Юнгман

9Б87. **Интенсивность колебательных спектров поглощения связи Р—Н некоторых диэфиров фосфористой кислоты.** Houalla Doureïd, Wolf Robert. Intensité d'absorption de la vibration de valence P—H dans quelques diesters de l'acide phosphoreux. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 1, 129—133 (франц.).—Измерена интенсивность колебательных полос поглощения связи Р—Н некоторых диэфиров фосфористой к-ты. Все средние значения, полученные для р-ров, заключены между 0,60 и $0{,}70 \cdot 10^4$ *моль*$^{-1}$ *см*^{2}. Резюме авторов

9Б88. **Физическая химия оловоорганических соединений. Часть II. Инфракрасные спектры фенилоловянных соединений.** Griffiths V. S., Derwish G. A. W. The physical chemistry of organotin compounds. Part II. The infrared spectra of phenyltin compounds. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 5, № 2, 148—169 (англ.).—Получены ИК-спектры в твердом, жидком состоянии и р-рах в CS_2 и CCl_4 серии соединений типа $(C_6H_5)_nSnCl_{4-n}$ (n = 1, 2, 3 и 4) в области 650—3500 $см^{-1}$. Сделано отнесение большинства основных и комбинированных частот по типам симметрии и к колебаниям отдельных групп атомов. Установлено, что неплоские деф. кол. С—Н очень чувствительны к электрич. природе заместителя при атоме олова. Из рассмотрения плоских деф. кол. С—Н сделан вывод, что электроотрицательность атома олова возрастает при изменении n от 4 до 1. Не обнаружено никакого взаимодействия между атомами хлора и фенильной группой. Часть I см. РЖХим, 1960, № 7, 25408. Б. Локшин

9Б89. **Исследования соединений селена с кислородом. VII. Колебательные спектры некоторых диалкилселенитов.** Simon A., Paetzold R. Untersuchungen an Selen — Sauerstoff-Verbindungen. VII. Die Schwingungsspektren einiger Dialkylselenite. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 303, № 1-2, 79—84 (нем.; рез. англ.).—Получены спектры комб. расс. и ИК-спектры поглощения диметилселенита (I), метилэтилселенита (II) и диэтилселенита (III). Как и в случае ране[е] исследованных алкилселенистых к-т (сообщение V[I] РЖХим, 1961, 8Б97) частоты связей СН имеют обыч[]ные значения, т. е. отсутствует взаимодействие коле[]баний связей СН и остова. Дан анализ колебательны[х] спектров I, II и III, наиболее полный для I. Отме[]чаются высокие значения частот вал. кол. Se=[O] (соответственно 929, 937 и 935 $см^{-1}$), по сравнению [с] алкилселенистыми к-тами, где они были снижены и[з-] за образования водородной связи Se=O...H—O. В. Алексан[]

9Б90. **Интерпретация полос поглощения малой ин[]тенсивности циановых комплексов переходных мета[л]лов.** Bán Miklós. Kiegészítések átmeneti fém cian[o]komplexek alacsony intenzitású abszorpciós sávjaina[k] értelmezéséhez. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № [] 325—326 (венг., рез. англ.).—Обсуждена возможност[ь] появления полос запрещенных по симметрии в спе[к]трах поглощения циановых комплексов переходны[х] металлов, имеющих октаэдрическую и плоскостну[ю] конфигурации с расположением циановых групп [в] вершинам квадрата. Рассчитаны из теории груп[п] симметрии колебательных переходов и ослаблени[е] правил запрещения, касающихся электронных спек[т]ров. С этой точки зрения интерпретированы полос[ы] малой интенсивности в спектрах поглощения циан[о]вых комплексов переходных металлов. Резюме автор[а]

9Б91. **Соединения йода с кислородом. Часть [I.] Инфракрасные спектры поглощения и строение йод[а]тов.** Dasent W. E., Waddington T. C. Iodin[e-] oxygen compounds. Part I. Infrared spectra and stru[c]ture of iodates. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2429—24[] (англ.).—Получены ИК-спектры поглощения (в обл[а]сти 400—4000 $см^{-1}$) твердых йодатов Li, Na, K, Rb, C[s,] NH_4, $N(CH_3)_4$, Ag, Tl, Ni и Th, комплексных йодат[ов] $K_2[Mn(JO_3)_6]$, $(NH_4)_2[Mn(JO_3)_6]$, $K_2[Pb(JO_3)_6]$, K_2[Th] $(JO_3)_6$, йодатов, отнесенных к комплексным по хара[к]теру ИК-спектров — $Fe(JO_3)_3$, $Pb(JO_3)_2$, $Hg(JO_3)_2$ [,] $Hg_2(JO_3)_2$, а также HJO_3, DJO_3 и $KH(JO_3)_2$. Произведе[] но следующее отнесение частот колебаний групп[ы] JO_3 ($см^{-1}$): простые йодаты: ν_1 и $2\nu_2$ $\sim$700—780, [] (обнаружена только в 3 случаях, так как обычн[о] $\nu_2 < 400$) Li 404, Ni 407 и 440, Th 410, $\nu_3 \sim$740—80[] комплексные йодаты: ν_1 630—697 ν_3 (дублет) 757—8[] и 719—758. Полоса при 420—480 $см^{-1}$ отнесена к ва[л.] кол. M—O, где M — атом соответствующего металл[а-] комплексообразователя. Усложнение ИК-спектр[ов] комплексов по сравнению со спектрами простых йод[а]тов (расщепление ν_3 на 2 компоненты) объясняетс[я] понижением симметрии группы JO_3 от C_{3v} до C_s п[ри] вхождении иона JO_3^- во внутреннюю сферу компле[к]сов и образовании группы $MOJO_2$. ИК-спектр погл[о]щения HJO_3 по характеру аналогичен спектру йодат[ной] группы в комплексах, но с более сильным расщепл[е]нием частот: ν_1 650, 637 и 577, ν_{3a} 804, 820 и 835, [] 763, 745 и 718 $см^{-1}$. Частота при 2920 $см^{-1}$ отнесе[на] к вал. кол. OH (2200 $см^{-1}$ в ИК-спектре DJO_3), а ч[а]стоты при 1163 и 1101 $см^{-1}$ к деф. кол. с участие[м] группы OH. В спектрах HJO_3 и DJO_3 обнаружена полос[а] при 462 $см^{-1}$, отнесение которой не приведено. Всле[д]ствие сложности ИК-спектра $KH(JO_3)_2$ произведе[но] лишь частичное отнесение частот для этого соеди[не]ния; вал. кол. OH $\sim$2900 и деф. кол. OH 1170 $см^{-1}$ Сложность ИК-спектра $KH(JO_3)_2$ объясняется разл[и]чием обеих групп JO_3. Ю. Харитов[]

9Б92. **Молекулярные соединения йода. III. Изуч[е]ние взаимодействия между диметилацетамидом [и] йодом при помощи инфракрасной спектроскопи[и].** Schmulbach C. D., Drago Russell S. Molecul[ar] addition compounds of iodine. III. An infrared inves[ti]gation of the interaction between dimethylacetami[de] and iodine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4484[—] 4487 (англ.).—Получены ИК-спектры в области 1600[—]

1700 $см^{-1}$ р-ров в CCl_4 диметилацетамида (I) в присутствии различных конц-ий йода. (II). Из спектров следует, что комплекс I с II образуется через атом кислорода. Для р-ции образования комплекса состава 1:1 вычислены следующие термодинамич. данные: $-\Delta F_{298} = 1,33 \pm 0,4$ *ккал/моль*, $-\Delta H = 5,1 \pm 0,1$ *ккал/моль*, $-\Delta S = 12,6 \pm 0,2$ *ккал/моль град*. Константы равновесия указанной р-ции при т-рах 25, 30, 40, 45 и 50° равны соответственно $9,5 \pm 0,4$; $8,3 \pm 0,3$; $6,1 \pm 0,3$; $5,1 \pm 0,2$ и $5,1 \pm 0,3$. Отмечено, что основность кислорода в I по отношению к II гораздо больше (~ 10 раз), чем у ацетона. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 23, 91700. Б. Локшин

9Б93. **Интенсивности инфракрасных полос акцептора в комплексах бензола с галогенами, образованных за счет переноса заряда.** Ferguson E. E., Matsen F. A. Acceptor infrared band intensities in benzene-halogen charge-transfer complexes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3268—3271 (англ.).—В дополнение к предыдущей работе (РЖХим, 1959, № 12, 41351) по расчету аномальной интенсивности ИК-полосы поглощения полносимметричного колебания донора (бензольного кольца) в комплексе $C_6H_6 \cdot J_2$, обусловленной изменением вертикального потенциала ионизации донора, авторы произвели аналогичный расчет интенсивности ИК-полосы валентного колебания акцептора (Cl_2, J_2, Br_2) с учетом изменения вертикального электронного сродства акцептора. Применены полуэмпирич. теория спектров с переносом заряда и сведения о потенциальных кривых J_2, J_2^- и $C_6H_6 \cdot J_2$. Обращается внимание на появление постоянного диполя в молекуле галогена, обусловленного асимметричным переносом заряда от бензола. Согласие рассчитанных и опытных интенсивностей удовлетворительно. В. Быховский

9Б94. **Спектроскопические исследования соединений кремния. XI. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры линейных метилполисилоксанов.** Kriegsmann Heinrich (Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XI. Die Raman- und IR-Spektren linearer Methylpolysiloxane. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 4, 541—545 (нем.).—В области 400—3000 $см^{-1}$ получены ИК-спектры соединений общей ф-лы $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_3$ с $n = 1$—6, а также их спектры комб. расс. Произведено отнесение частот. Частоты 490—600 $см^{-1}$ отнесены к вал. сим. кол. группы SiOSi, 1030—1090 $см^{-1}$ — к антисим. вал. кол. SiOSi. При увеличении длины цепи возрастает число наблюдаемых частот в обеих областях. Средние значения частот колебаний цепи приблизительно постоянны для всех исследованных соединений. Получены также спектры четырех технич. силиконовых масел с мол. в. 2000, 13 000, 30 000 и 70 000. Для них в области 1030—1090 $см^{-1}$ наблюдаются лишь два максимума, довольно далеко отстоящие друг от друга. Число сим. вал. кол. SiOSi у масел также меньше, чем у вышеуказанных соединений. Сообщение X см. РЖХим, 1959, № 24, 84888. В. Коряжкин

9Б95. **Исследования структуры продуктов конденсации и солей амидинов в инфракрасной области.** Kreutzberger A. Infrarot-Untersuchungen zur Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen. «Z. phys. Chem. (BRD), 1960, 24, № 5-6, 368—377 (нем.).—В области 670—4000 $см^{-1}$ изучены спектры поглощения (в KBr) производных 2,2′-гидразопиримидинов: 4,4′,6,6′-тетраметил-(I), 6,6′-диметил-4,4′-диэтил-(II), 4,4′,6,6′-тетраэтил-(III), 4,4′,5,5′,6,6′-гексаметил-(IV), а также 2-амино-4,6-диметилпиримидина и цианацетата (V) и малоната (VI) 1,2-гидразиндикарбоксамидина (VII). I—IV могут рассматриваться как продукты конденсации VII с соответствующими β-дикетонами. Гидразогруппа в этих соединениях придает им сходство в спектроскопич. отношении со вторичными аминами. Как следует из спектров, V и VI имеют солеобразный характер. В. Коряжкин

9Б96. **Колебательные спектры силикатов. I. Инфракрасные спектры силикатов с анионами типа $[Si_2O_7]^{6-}$.** Лазарев А. Н. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 195—202.—Исследованы в области 1300—400 $см^{-1}$ в таблетках из KBr и эмульсии в парафиновом масле ИК-спектры орто- и пиросиликатов $Ca_3O(SiO_4)$; γ-Ca_2SiO_4; β-Ca_2SiO_4; Zn_2SiO_4; $Ca_3Si_2O_7$; $Zn_4(OH_2)(Si_2O_7) \cdot H_2O$; $Ca_2ZnSi_2O_7$; $Ca_2Fe_2^{2+}Fe^{3+}O(Si_2O_7)OH$. Рассмотрены «внутренние» колебания ионов $[SiO_4]^{4-}$ и $[Si_2O_7]^{6-}$ и предпринята попытка найти спектроскопич. критерии для идентификации в кристаллах силикатов групп $[Si_2O_7]^{6-}$ и для суждения об их форме. Переход от орто- к пиросиликатам сопровождается расщеплением нормальных колебаний группы SiO_4, что приводит к увеличению числа полос и их смещениям. Колебательный спектр для $[Si_2O_7]^{6-}$ является достаточно характерным и может служить для приближенной (~10°) оценки < SiOSi в этих группах. При наличии легких катионов и сильной связи с анионом рассмотрение спектров пиросиликатов с помощью представления об изолированных группах $[Si_2O_7]^{6-}$ невозможно. Л. Грибов

9Б97. **Инфракрасные спектры изотопически замещенных соединений. I. Диизопропилкетоны.** Karabatsos Gerasimos John. Infrared spectra of isotopically labeled compounds. I. Diisopropylketones. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 3, 315—318 (англ.).—На основании изучения ИК-спектров поглощения изотопически замещенных диизопропилкетонов (A) (2,4-диметил-3-пентанона, 2,4-диметил-3-пентанона-3-C^{13}, 2,4-диметил-3-пентанона-O^{18}, 2,4-диметил-3-пентанона-2,4-d_2 и 2,4-диметил-3-пентанона-2,4-d_2-3-C^{13}) установлено, что полоса вал. кол. карбонильной группы A (1712 $см^{-1}$) обусловлена смешанным колебанием, состоящим примерно на 74% из вал. кол. C=O и на 26% из вал. кол. C—C. Полоса 1024 $см^{-1}$ A отнесена к вал. кол. цепи C—C—C, образованной атомом C карбонильной группы и вторичными атомами C изопропильных групп. Полоса 1200 $см^{-1}$ появляется в результате взаимодействия колебаний C=O и C—C. Полосы 1129, 983 и 858 $см^{-1}$ отнесены к колебаниям скелета с заметным участием колебаний C—H. Получен также спектр 2,2-диметилпропионовой-1-C^{13} к-ты. А. Симонов

9Б98. **Спектры циклических спиртов в ближней инфракрасной области.** Wheeler O. H., Mateos J. L. Espectro de alcoholes ciclicos en el infrarrojo cercano. «Bol. Inst. quím. Univ. nac. autonoma Mexico», 1959, 11, 22—28 (исп.).—В ближней ИК-области сняты спектры р-ров в CCl_4 циклопентанола, циклогексанола и циклогептанола. Определены полосы основных вал. кол. и 4 обертонов для связей C—C, C—H и O—H. Для вал. кол. C—H и O—H отмечено увеличение длины волны и мол. коэф. погашения (ε) с увеличением циклометиленового кольца, за исключением циклогексанола, имеющего наименьшее значение ε, что авторы объясняют уменьшением внутреннего натяжения кольца с увеличением его размеров и более высокой симметрией циклогексанола. Наличие двух максимумов у основного валентного колебания и у второго и третьего обертона связи C—H и исчезновение второго максимума (0,978 μ) третьего обертона при 135° вызвано возникновением межмолекулярной водородной связи при т-рах < 135°. И. Фундылер

9Б99. **Спектры циклических углеводородов в ближней инфракрасной области.** Wheeler O. H. Mateos J. L. Espectro en el infrarrojo cercano de hidrocarburos ciclicos. «Bol. Inst. quím. Univ. nac. autónoma Mexico», 1959, 11, 29—33 (исп.).—Сняты спектры р-ров в CCl_4 циклопентана, циклогексана, циклогептана, циклооктана, циклопентена, циклогексена, циклогептена, циклооктена в ближней ИК-области. Получены длины волн основных валентных колебаний и обертонов для связей

С—С, С=С, С—Н. Для основных валентных колебаний обнаружено увеличение длины волны и мол. коэф. погашения (ε) при увеличении размеров циклометиленового кольца. Для третьего обертона колебания С—Н ε также возрастает с увеличением размеров кольца, однако величина ε/n (n-число групп CH_2) оказалась почти постоянной, причем ε зависит также от агрегатного состояния в-ва. Спектры ненасыщ. углеводородов отличаются от спектров насыщенных наличием дополнительной полосы (4650 $см^{-1}$), которая является комбинацией основного колебания (3020 $см^{-1}$) связи С—С и основного колебания (1630 *см*) связи С=С, и наличием дополнительного максимума для третьего обертона связи С—Н. Не обнаружено определенного влияния величины и размера кольца на спектры насыщ. и ненасыщ. углеводородов. И. Фундылер

9Б100. **Спектроскопическое исследование молекулярного строения гуанилмочевины и биурета.** Сухоруков Б. И., Финкельштейн А. И. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 3, 330—334.—Исследованы ИК-спектры от 2 до 15 μ и УФ-спектры гуанилмочевины (I) и биурета (II) в кристаллич. состоянии и водн. р-рах при различных pH (в тяжелой и легкой воде). ИК-спектры хлорида, сульфата и нитрата I имеют характеристич. полосы анионов. Сделано предположение, что полосы 3000, 2970 и 2945 $см^{-1}$ у I вызваны образованием внутримолекулярной водородной связи HNH... ...NH_2. При pH 0—7 ИК- и УФ-спектры I не изменяются, отвечая иону I. В области pH 7—10 спектры меняются из-за отрыва протона и остаются неизменными до pH 14, соответствуя свободной I, существующей в виде цвиттер-иона. Соединение I — сравнительно сильное основание, $K_b = 2 \cdot 10^{-6}$, константы кислой диссоциации I очень мала ($\ll 6{,}3 \cdot 10^{-11}$). II является слабой к-той, диссоциируя в две стадии: $K_{a1} = 6{,}3 \cdot 10^{-11}$, $K_{a2} = 10^{-13}$. Дано отнесение полос в спектрах. Б. Локшин

9Б101. **N-галоидные соединения. II. Полоса валентного колебания N—Cl в некоторых N-хлорамидах. Строение трихлоризоциануровой кислоты.** Petterson Robert C., Grzeskowiak Urszula, Jules Leonard H. N-halogen compounds. II. The N—Cl Stretching band in some N-chloroamides. The structure of trichloroisocyanuric acid. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1595—1598 (англ.).—Получены ИК-спектры трихлор (I) и дихлоризоциануровой к-т и (II), Na-соли II и ее дигидрата, K-солей II и дибромизоциануровой к-ты, n-(дихлорсульфамил)- и n-сульфамилбензойных к-т, бензолсульфонамида и его N,N-дихлорпроизводного, n-толуолсульфонамида и его N,N-дихлорпроизводного, толуол-2,4-дисульфонамида и его N,N,N′,N′-тетрахлорпроизводного, 1,3-дихлор-5,5-диметил-, 1-хлор-5,5-диметил-, 5,5-диметил- и 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоинов, сукцинимида и его N-хлор-, N-бром- и N-йодпроизводных, ацетамида и его N-хлорпроизводного. Спектр I (в виде пленки, напыленной на AgCl и в парафиновом масле) оказался очень простым. Он состоит из 6 линий ($см^{-1}$): 1740 (С=О), 1360, 1335, 1154 (вал. кол. шестичленного цикла в тримере), 800 (N—Cl), 696, что указывает на плоское симметричное строение и согласуется с трикето-формой. Подтверждением данного отнесения полос I являются спектры остальных N—Cl-соединений в области 650—900 $см^{-1}$, в которых имеются полосы около 800 $см^{-1}$, тогда как в N—H- или N—Br-соединениях этих полос нет. Однако положение этих полос сильно варьируется в разных N—Cl-соединениях, так что данные частоты не являются строго характеристичными, а включают колебания других атомов. Полосы N—Cl не наблюдаются у N-хлорсукцинимида и N-хлорацетамида, где связь N—Cl находится по соседству с слабо электроотрицательными группами. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 24, 96507. М. Д.

9Б102. **Исследование продуктов присоединения кислот по Льюису. XI. Инфракрасный спектр поглощения молекулярного соединения $CH_3COCH_3 \cdot TiCl_4$.** Cassimatis D., Susz B. P. Etude des composés d'addition des acides de Lewis. XI. Spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition $CH_3COCH_3 \cdot TiCl_4$. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 3, 852—862 (франц.; рез. англ.).—Смешиванием р-ров $(CH_3)_2CO$ и $TiCl_4$ в тщательно высушенном CCl_4 (над P_2O_5) получено мол. соединение ацетона с $TiCl_4$ (I), устойчивое при комнатной т-ре, т. пл. 94—95°. Получены ИК-спектры ацетона, I в кристаллич. состоянии (суспензия в парафиновом масле), а также ацетона и I в р-рах в CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, $C_6H_5NO_2$ (5 об.%). Частота вал. кол. С=О в I равна в спектре твердого в-ва 1625 $см^{-1}$, а в р-рах в перечисленных р-рителях соответственно 1660, 1665, 1663 и 1665 $см^{-1}$, т. е. понижена по сравнению с ацетоном на 87 $см^{-1}$ у твердого I и на 42 $см^{-1}$ у I в р-рах. Кроме этого, наблюдается повышение частоты вал. кол. С—С от 1222 до 1245 $см^{-1}$. С использованием метода F-G-матриц Вильсона в валентно-силовом приближении произведена оценка силовых постоянных ацетона и I при рассмотрении $TiCl_4$ как одной массы, возмущающей систему $(CH_3)_2CO$ и расстоянии O—Ti 1,9 Å. Наблюдаемые значения частот передаются при F(C==O) = 10,35 *мдн/А* у ацетона и 8,66 у I, т. е. при образовании I заметно понижается силовая постоянная и степень двоесвязности связи С=О (порядок связи понижается на 0,25). Остальные силовые постоянные не изменяются при образовании I. Сообщение X см. РЖХим, 1960, № 17, 68398. М. Дяткин

9Б103. **Исследование инфракрасных спектров гетероциклических соединений. VIII. Инфракрасные спектры замещенных пиразинов и их N-окисей.** Shindo Hideyo. Studies on the infrared spectra of heterocyclic compounds. VIII. Infrared spectra of substituted pyrazines and their N-oxides. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 1, 33—45 (англ.).—Изучены ИК-спектры пиразина, его 8 монозамещенных (А), 10 производных пиразин-N-окиси (Б), пиримидин-N-окиси и его 8 производных (В). В спектрах всех Б полосы вал. кол. N—O расположены в области 1250—1350 $см^{-1}$. Показана линейная зависимость частоты вал. кол. N—O Б от постоянной Гамметта σ заместителя. Для замещенных с метильной группой в β-положении характерно смещение частоты вал. кол. N—O в коротковолновую область. В спектрах В полоса N—O расположена в области 1230—1280 $см^{-1}$. Положение полосы частот N—O в этом случае также линейно зависит от постоянной Гамметта σ заместителя. Полосы деф. кол. С—Н в спектрах всех исследованных соединений расположены в области 800—860 $см^{-1}$. Частота их увеличивается с ростом электроноакцепторных свойств заместителя. Расщепление частоты вал. кол. С=О эфирной группы заместителей объясняется проявлением вращательной изомерии или димеризации. Сообщение VII см. РЖХим, 1960, № 24, 95304. А. Симонов

9Б104. **Внутримолекулярное взаимодействие между NH и фенильной группами в N-метилфенилацетамиде.** Suzuki Isao, Tsuboi Masamichi, Shimanouchi Takehiko. An intra-molecular interaction between the MH and phenyl groups in N-methylphenylacetamide. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 4, 467—4.. (англ.).—ИК-спектр N-метилфенилацетамида в области вал. кол. NH содержит две полосы при 3452,3 и 3471,8 $см^{-1}$, которые приписаны колебаниям двух ... *транс*-форм пептидного скелета. Предполагается, что более низкая частота соответствует колебаниям группы NH, атом водорода которой может взаимодействовать с π-электронами фенильного кольца; эта частота возрастает или уменьшается при введении электрофильных или нуклеофильных заместителей соответственно и исчезает совсем при замене фенильной группы на циклогексильную В. Мастрюков

9Б105. **Сравнительное исследование бурых углей лигнина. I. Инфракрасные спектры.** Durie R. A.

Lynch B. M., Sternhell S. Comparative studies of brown coal and lignin. I. Infra-red spectra. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 1, 156—168 (англ.).—Исследованы ИК-спектры двух образцов лигнина (солянокислой и сернокислой обработки) и продуктов их хим. обработки (ацетилирования уксусным ангидридом, деметилирования HJ, метилирования диазометаном и окисления в присутствии O_2 в щел. среде). Приведены результаты хим. анализа на содержание групп OH, COOH и CH_3O и общей кислотности. Выявлено наличие фенольных и спирт. групп в исходном и окисленном образцах лигнина и присутствие только спирт. групп в метилированном лигнине. Из сопоставления ИК-спектров бурого угля и исходных и модифицированных лигнинов установлено, что бурый уголь, по-видимому, представляет собой деметилированный дегидратированный лигнин. Ю. Эльтеков

9Б106. **Сверхвысокочастотное поглощение в CH_3-GeF_3.** Ирисова Н. А., Дианов Е. М. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 261.—В диапазоне 10—30 *кМгц* наблюдались переходы $J = 1 \to 2$; $2 \to 3$; $3 \to 4$ в CH_3GeF_3 в основном и возбужденных состояниях внутреннего вращения. Найдено $B = 3257 \pm 1$ *Мгц*; $\mu = 3{,}8\,D \pm 20\%$. Т. Бирштейн

9Б107. **О структуре комплекса триметиламина с триметилбором. Дискуссия по статье Лайда, Тафта, Лава «Поглощение микроволн в комплексном соединении триметиламина с триметилбором» с ответом Лайда.** Geller S. On the structure of trimethylaminetrimethylboron. (Discussion on a paper: «Microwave absorption in the trimethylamine-trimethylboron addition complex» by D. R. Lide, Jr, R. W. Taft and P. Love). Author's reply. Lide David R., Jr. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1569—1570 (англ.).—К РЖХим, 1960, № 6, 21136.

9Б108. **Спиновый обмен в бирадикалах.** Reitz D. C., Weissman S. I. Spin exchange in biradicals. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 700—704 (англ.).—Исследована сверхтонкая структура (СТС) спектра электронного парамагнитного резонанса бирадикалов R—R, R—O—R, R—$(CH_2)_2$—R и $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)C(C_6H_5)_2$ в р-рах, где R — трифенилметильный радикал. СТС, обусловленная взаимодействием спинов неспаренных электронов со спинами меченых атомов метильных углеродов C^{13}, показывает, что обменное взаимодействие электронов J значительно меньше константы ферми-взаимодействия $A = 7 \cdot 10^7$ сек.$^{-1}$ (СТС соответствует независимому резонансному поглощению электронов в обеих половинах бирадикала). Из температурной зависимости интенсивности спектра определена энергия возбуждения магнитного состояния $\sim$2—3 *ккал/моль*. Таким образом, система электронных уровней исследованных бирадикалов соответствует основному синглетному состоянию и практически вырожденным синглетному и триплетному возбужденным состояниям с очень малой энергией возбуждения. Такому результату не найдено последовательного теоретич. объяснения. Возможно, что основное состояние бирадикалов является ионным (типа $R^+ - R^-$), а ковалентная связь R—R соответствует возбужденному состоянию. Не исключено, что наблюдаемый сигнал резонанса принадлежит длинным полимерам, существование которых возможно в условиях эксперимента.

Е. Никитин

9Б109. **Эффекты спин-решеточной релаксации, обнаруженные при непрерывном мощном насыщении линий парамагнитного резонанса.** Marr G. V., Swarup Prem. Spin-lattice relaxation effects observed in the continuous power saturation of paramagnetic lines. «Canad. J. Phys.», 1960, 38, № 3, 495—503 (англ.).—Рассмотрена зависимость параметра насыщения парамагнитного резонанса от уровня ВЧ-мощности для парамагнитных резонансных линий формы Лорентца с учетом времен фонон-фононной релаксации и релаксации фонона с тепловым резервуаром (τ). Показано, что результаты измерений, проведенных на 9 *кМгц* при 4,2° K для переходов ($-1/2 \to 1/2$) в ионах Cr^{3+} (0,5%) в $K_3Co(CN)_6$ и Gd^{3+} (1%) в $La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, находятся в соответствии с теоретич. рассмотрением. Приведены результаты измерений равновесного времени релаксаций T_1 и τ. Определения T_1 находятся в согласии с результатами измерений импульсными методами. А. Леушин

9Б110. **Новое фототропическое вещество и его электронный парамагнитный резонанс.** Hayashi Tarō, Maeda Kōko, Shida Shōji, Nakada Kazuo. A new phototropic substance and its ESR. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1568 (англ.).—Получено новое фототропич. в-во (т. пл. 198—201°) окислением 2,4,5-трифенилимидазола с феррицианидом калия. В-во имеет полосу поглощения λ 2650 Å. При облучении солнечным светом или кварцевой лампой меняет желтую окраску на красную, причем появляются полосы поглощения λ 3500 и 5500 Å, а также линия поглощения электронного парамагнитного резонанса шириной 7,5 *гс*, *g*-фактор равен 2,003, конц-ия неспаренных электронов 10^{18} в 1 *см*^{3}. Спектр затухает в течение дня для облученного твердого в-ва и за несколько минут в р-ре. Измерена энергия активации (14 *ккал/моль*) и энтальпия (—5 *ккал/моль*) фототропич. превращения. Обнаружен также термохромизм исследуемого в-ва при т-рах выше комнатной. С. Кейтмазов

9Б111. **Определение скорости обмена по ширине линий магнитного резонанса на ядрах с квадрупольным моментом.** Hertz H. G. Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit aus der Breite magnetischer Kernresonanzlinien von Atomkernen mit Quadrupolmoment. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 1, 53—54 (нем.). Diskuss., 80—89 (англ. и нем.).—В водн. р-рах $KBr + CdBr_2$ измерялась ширина резонансных линий ядер Br^{81} в зависимости от конц-ий KBr и $CdBr_2$. Диссоциированные ионы Br^- присоединяются ионами Cd^{2+}, с которыми образуют связь ковалентного типа; в результате время релаксации T_1 спинов ядер Br^{81} сокращается, а резонансная линия уширяется. Конц-ии KBr менялись от 0,01 до 4 *моль/л*, конц-ии $CdBr_2$ — от $2 \cdot 20^{-6}$ до 10^{-2} *моль/л*. Обнаружено линейное увеличение ширины линии Br^{81} с ростом конц-ии $CdBr_2$; наклоны прямых в зависимости от конц-ии $CdBr_2$ равны $29 \cdot 10^3$, $2{,}55 \cdot 10^3$, $1{,}55 \cdot 10^3$, $0{,}43 \cdot 10^3$ и $0{,}13 \cdot 10^3$ *гс л/моль* при конц-иях KBr 0,01, 0,1, 0,2, 1 и 4 *моль/л* соответственно. По измеренным ширинам линий определены константы равновесия р-ий $Cd^{2+} + Br^- \rightleftarrows CdBr^+$; $CdBr^+ + Br^- \rightleftarrows CdBr_2$; $CdBr_2 + Br^- \rightleftarrows CdBr_3^-$. К. Валиев

9Б112. **Спектры ядерного магнитного резонанса и структура метилхлоридов алюминия.** Groenewege M. P., Smidt J., Vries H. de. N. M. R. spectra and structure of aluminum methyl chlorides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 16, 4425—4426 (англ.).—Для молекул $Al_2(CH_3)_4Cl_2$ (I) и $Al_2(CH_3)_2Cl_4$ (II) в литературе имеются две исключающие друг друга структурные модели: модель с метиловым мостиком (симметрия D_{2h}) и модель с хлорным мостиком (симметрия C_{2h}). Произведенные авторами измерения хим. смещений линий протонного резонанса указанных в-в, а также $Al_2(CH_3)_6$ (в р-рах циклопентана) свидетельствуют в пользу предположения о существовании в молекулах I и II хлорного мостика. К. Валиев

9Б113. **Влияние давления на спин-решеточную релаксацию протонов в некоторых обезгаженных органических жидкостях.** Nolle A. W., Mahendroo P. P. Effects of pressure on proton spin-lattice relaxation in several degassed organic liquids. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 863—867 (англ.).—Ранее было изучено влияние давлений до 10^4 *кГ/см*^{2} на время продольной релаксации T_1 протонов в необезгаженных метилйодиде, *н*-пентане, *н*-гексане и толуоле (РЖХим, 1956, № 7, 18692). Поскольку с ростом давления T_1 уменьшалось медленнее, чем текучесть, то был сделан вывод, что по

мере роста давления вращение молекул замедляется меньше, чем их трансляционное движение. Чтобы выяснить, не обусловлены ли эти результаты присутствием в жидкости парамагнитных молекул O_2, авторы провели измерения T_1 в зависимости от давления в обезгаженных толуоле, бензоле, метилйодиде, *н*-гептане и других в-вах при давлениях до 1400 $кГ/см^2$. Полученные ранее результаты подтвердились в отношении метилйодида и *н*-гептана; обезгаживание увеличивает T_1 менее чем на 20%. Напротив, в случае бензола и толуола обезгаживание жидкости увеличивает T_1 при высоких давлениях на сотни процентов, а относительное уменьшение T_1 при повышении давления сравнимо с уменьшением текучести (или даже больше последнего — для бензола) К. Валиев

9Б114. **Спектры протонного магнитного резонанса некоторых полифенилов.** Hoffman Ragnar A., Kinell Per-Olof, Bergström Gunnar. The proton magnetic resonance spectra of some poly-phenyls. «Arkiv. kemi», 1960, 15, № 6, 533—544 (англ.).—Исследованы спектры протонного магнитного резонанса дифенила (I), *о*-терфенила (II) и *м*-терфенила (III) в жидком состоянии, а также в р-рах в циклогексане, CCl_4 и C_6H_6. Спектры I и III сходны. Для I средний относительный хим. сдвиг по сравнению с C_6H_6 составляет $0{,}12 \cdot 10^{-6}$. Спектр II, состоящий из двух узких линий с относительным хим. сдвигом $(0{,}21 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-6}$, интерпретируется как суперпозиция трех спектров: двух идентичных спектров 5-протонных систем внешних бензольных колец и спектра 4-протонной системы центрального кольца. По-видимому, для каждого кольца все протоны эквивалентны, но 10 протонов внешних колец экранировано больше по сравнению с 4 протонами центрального кольца. Хим. сдвиг протонов центрального кольца относительно бензола равен — $0{,}99 \cdot 10^{-6}$. Полученные результаты сравниваются с теоретическими, найденными путем расчета на основании приближения точечных магнитных диполей. Показано, что наибольший вклад в хим. сдвиги дает анизотропное поле π-электронов. Наилучшее совпадение для II получено, если считать, что угол между плоскостями центрального и внешних колец составляет 90°. Сделан вывод, что III в р-ре имеет неплоскую конфигурацию. В. Скурат

9Б115. **Исследование ацетатов бора, их приготовление и анализ рентгенографическим методом и методом ядерного магнитного резонанса.** Perotti Angelo, Cola Mario, Parmigiani Angelo. Ricerche sugli acetati di boro: loro preparazione ed analisi con i metodi roentgenografici e di risonanza magnetica nucleare. «Gazz chim. ital.», 1960, 90, № 7—8, 1028—1036 (итал.).—Подтверждены данные о методах синтеза и результатах рентгенографич. исследования $(CH_3COO)_2BOB(CH_3COO)_2$ (I; РЖХим, 1958, № 6, 17993). Установлены параметры ромбич. кристаллич. решетки I: *a* 10,00, *b* 8,16, *c* 11,50 Å, $Z = 2$. По р-ции между CH_3COCl и HBO_2 (II) при 55—60° получен белый осадок CH_3COOBO (III), который плавится с разложением при 102—104°. III гидролизуется в H_2O с образованием CH_3COOH (IV) и H_3BO_3, что было использовано для ацидиметрич. анализа III. Рентгенографически установлен некристаллич. характер осадка II. Сняты спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) р-ров I, III и IV. Определены хим. сдвиги резонансной частоты протонов групп CH_3($\delta = (\nu - \nu_r/\nu_r) \cdot 10^6$, где ν и ν_r — резонансные частоты протона в исследуемом в-ве и в H_2O) IV 2,90, I 3,15 и III 3,24. В I и III спектр не обнаруживает других атомов H, кроме атомов групп CH_3, что свидетельствует об отсутствии гидролиза этих в-в. В III δ больше, чем в I (по-видимому, потому, что радикал —B=O характеризуется большей кислотностью, чем радикал =B—O—B=). Ромбич. кристаллы II, использованные для синтеза III, были получены методом дегидратации H_3BO_3 путем ее нагревания с ксилолом с дальнейшим быстрым охлаждением продукта. Т-р[а] плавления ромбич. формы II —176°. Б. Капл[ан]

9Б116. **О применимости ионной модели к реальны[м] двухатомным молекулам.** Коряжкин В. А., Татов[ский] В. М. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 4, 21—22.—Ур-ние Дебая для дипольного момента (μ) молекулы, состоящей из двух взаимнополяризующих ионов, дает значения μ, весьма сильно отличающиеся от экспериментальных, если для вычислений использовать поляризуемости (α) ионов, определенные дл[я] кристаллов. Предложено использовать ур-ние Дебая для нахождения эффективных значений α из эксперим[ентальных] данных по дипольным моментам и равновесным расстояниям для некоторых молекул. Для галогенидов щел. элементов эффективные значения α позволяю[т] тогда весьма точно вычислить μ и энергии взаимодействия ионов всех остальных молекул. В. Коряжкин

9Б117. **Связь между дипольными моментами и постоянными** σ. Exner O. Korrelation von Dipolmomenten mit Substituentenkonstanten σ. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 3, 642—656 (нем.; рез. русск.).—Обсуждены причины неудачи сделанных ра[]нее попыток нахождения корреляции между значениями дипольных моментов связей и постоянных σ. Сформулированы условия, которым должна удовлетворять искомая корреляция. Из них наиболее существенны[м] является учет внутреннего дипольного момента заместителя. Приведено общее соотношение между мезомерными дипольными моментами и постоянными сопряжения σ_R^+ и σ_R^-, показывающее, что постоянны[е] σ находятся в связи с электронной плотностью атом[а] (или группы), с которым связан заместитель. Обсуждаются границы применимости приведенных соотношений. Ivo Fr[]

9Б118. **Внутримолекулярная подвижность амино[в].** Kramer Helmut. Über die innermolekulare Beweg[]lichkeit von Aminen. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № [] 66—73 (нем.).—Из измерения диэлектрич. потерь вбл[и]зи собственных полос поглощения р-ров аминов и [их] галогенозамещенных в бензоле, гексане и CCl_4 с по[]мощью микроволнового интерферометра вычислено эффективное время релаксации τ молекул. Полученн[ые] спектры поглощения «жестких» галогенозамещенн[ых] молекул аппроксимированы с помощью функции Деба[я] вида $\Delta\varepsilon / (\Delta\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon_\infty) = \omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$; спектры ами[]нов, обладающих внутримолекулярной подвижность[ю], имеют два максимума поглощения в области 1—5 [] и аппроксимированы комбинацией двух функций Дебая, введенных с различным весом. Из измеренных [] вычислены подвижности молекул D_M и аминогру[пп] D_R. Сравнение спектров показывает, что поведе[ние] алифатич. аминов (циклогексиламин, *трет*-бутилам[ин] и т. д.) хорошо согласуется с теорией свободно[го] вращения аминогрупп в этих молекулах. Их подви[ж]ность велика ($\tau \approx 10^{-12}$ сек.) и приблизительно ра[вна] []. Аналогично вычисленная D_M и D_R ароматич. ами[нов] оказалась еще больше, что противоречит двойно[му] характеру связи C — N, вызванному сопряжени[ем] с бензольным кольцом. Различие между ароматич. и алифатич. аминами подчеркнуто примером втор[ич]ных аминов типа R — NH — R. В спектре дицикл[о]гексиламина два максимума поглощения вызваны св[о]бодным вращением радикалов относительно св[язи] C — N, появление этих максимумов в спектре дифе[ни]ламина нельзя объяснить относительным вращени[ем] радикалов. Определенное значение D превышает зн[а]чение алифатич. аминов и равно D анилина. Пове[де]ние ароматич. аминов автором не объяснено. В. []

9Б119. **Дипольные моменты и структура некотор[ых] *бис*-трифторацетилацетонатных комплексов.** Hol[m] R. H., Cotton F. A. Dipole moments and structures [of] some *bis*-(trifluoroacetylacetonato) complexes. «J. Ino[rg.]

and Nucl. Chem.», 1960, 15, № 1—2, 63—66 (англ.).— Гетеродинным методом при 29,8 ± 0,2° в бензоле определены дипольные моменты (μ, в *D*) для *бис*-трифторацетилацетонатных комплексов следующих металлов: Be 4,42; 4,25; Cu (2+) 3,67; 3,45; Co (2+) 3,42; 3,19. μ рассчитаны при условии, что атомная поляризация (P_A) не учитывается (первая цифра) и $P_A = 50\%\ P_E$ (вторая цифра), где P_E — электронная поляризация. На основании полученных данных для комплекса Be предполагается тетраэдрич. конфигурация. Комплексы Co и Cu существуют в виде смеси плоских *цис*- и *транс*-конфигураций в отношении ~3 : 2. Данный вывод подтверждает заключение, сделанное ранее (РЖХим, 1957, № 6, 18193). М. Луферова

9Б120. **Исследование зависимости оптической активности от химического строения. Часть LII. Вращательная дисперсия бромфенилимино- и -аминокамфор.** Singh B. K., Saxena B. S. Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution. Part LII. Rotatory dispersion of bromophenyl-imino- & -aminocamphors. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 2, B75—B76 (англ.).—Определена оптич. вращательная дисперсия (α) *о*- (I), *м*- (II) и *n*-бромфенилиминокамфор (III) и *о*- (IV), *м*-(V) и *n*-бромфениламинокамфор (VI) в метаноле, этаноле, ацетоне, этилацетате, хлороформе, бензоле и циклогексане. В области прозрачности исследованных в-в α хорошо описывается одночленным ур-нием Друде, характеристич. длины волн, однако, не совпадают с максимумами полос поглощения. Для I и III результаты хорошо описываются и двухчленным ур-нием Друде, но для II результаты несовместны с этим ур-нием (расчет приводит к комплексным значениям характеристич. длин волн). Мол. оптич. вращательная способность $[M]_{5461}$ возрастает в рядах I < II < фенилиминокамфора < III и IV < VI < фениламинокамфора < V. Часть LI см. РЖХим, 1960, № 24, 95334. Т. Ребане

9Б121. **Оптическая вращательная способность холестериновых соединений.** Cano René. Sur le pouvoir rotatoire des corps cholestériques. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 10, 1139—1141 (франц.).—Изучена дисперсия оптич. вращательной способности в видимой области спектра для ряда смесей холестериновых производных: оптически активного амил-*n*-цианобензальаминоциннамата (I) и оптически неактивного изоамил-*n*-цианобензальаминоциннамата с содержанием I в смеси от 2,29 до 54,9% при т-рах от 85 до 105°. Во всех случаях величина вращения линейно зависит от обратной величины титра I для каждой длины волны. Б. Л.

9Б122. **Оптическое исследование геометрической и поворотной изомерии некоторых диенов.** Батуев М. И., Онищенко А. С., Матвеева А. Д., Аронова Н. И. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 3, 581—584.—Обсуждается вопрос о поворотной изомерии (ПИ) бутадиена-1,3 (I), который может иметь *транс*- (при комнатной т-ре 96%) и *цис*-конформации, к которым относятся определенные частоты колебаний двойных связей. Получены спектры комб. расс. 1-хлор-I (II), пентадиена-1,3 (III), хлоропрена (IV), изопрена (V) и 2,3-диметил-I (VI) и рассмотрен вопрос о ПИ этих соединений в случае II и III с учетом геометрич. *цис*- и *транс*-изомерии. Утверждается, что *цис*-конфигурация II и III может иметь только *транс*-конформацию, тогда как в случае *транс*-конфигурации могут осуществляться обе конформации с преобладанием *транс*-конформации. У IV и V также преобладает *транс*-конформация и найдены лишь очень слабые линии комб. расс. колебания двойных связей *цис*-конформации. У VI доля — *цис*-конформации составляет при комнатной т-ре 20—25%, что значительно больше, чем у других изученных соединений. Ю. Пентин

9Б123. **Внутреннее вращение в анилидах относительно пептидной связи в качестве оси.** Suzuki I., Tsuboi M., Shimanouchi T., Mizushima S. The internal rotation in anilides about the peptide bond as axis. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 4, 471—478 (англ.).—Исследованы спектры в ближней ИК-области и измерены дипольные моменты форманилида (I), ацетанилида (II), тиоформанилида (III) и тиоацетанилида (IV) в CCl_4 при различных конц-иях. Подробно обсуждены возможные конфигурации молекул и характерные для них особенности спектров. Показано, что у I и IV существуют в значительных кол-вах формы молекул как с *транс*-, так и с *цис*-расположением связей C=O и N—H. II преимущественно существует в *транс*-, а III — в *цис*-форме. По температурной зависимости отношения интенсивности полос NH-колебаний, относящихся к различным формам молекул и группам NH, не участвующим в образовании водородной связи, определены $\Delta E = E(цис) - E(транс)$ (*кал/моль*) для I 620 ± 60, III —1400 ± 300 и IV 225 ± 20. Различная относительная устойчивость *транс*- и *цис*-форм объясняется на основе представлений о стерич. отталкивании несвязанных групп атомов. Ю. Пентин

9Б124. **Форма и ширина линий некоторых колебательно-вращательных полос молекул, возмущенных атомами благородных газов.** Rank D. H., Eastman D. P., Birtley W. B., Wiggins T. A. Shapes and breadths of some molecular rotation-vibration band lines perturbed by rare gases. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 327—328 (англ.).—Форма линий 2—0 полосы HCl в присутствии Kr найдена практически совпадающей с лоренцовой. Исследование полуширин линий 2—0 полосы HCl и $\nu_1 + \nu_3$ полосы C_2H_2 в присутствии Kr и Xe показало слабую *J*-зависимость (максим. полуширина при минимальных *J*). Разницы в полуширинах линий *P*- и *R*-ветвей не обнаружено. Уширение линий полос HCl и C_2H_2 одного порядка, несмотря на большую разницу в дипольных моментах. Асимметрия полос отсутствует. В. Быховский

9Б125. **Возмущение колебательно-вращательных уровней молекул атомами благородных газов.** Rank D. H., Eastman D. P., Birtley W. B. Wiggins T. A. Perturbation of molecular rotation-vibration energy levels by rare gases. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 323—326 (англ.).—С помощью прецизионного ИК-спектрометра измерены сдвиги 2—0 полосы HCl и $\nu_1 + \nu_3$ полосы C_2H_2 в присутствии Kr и Xe. Для HCl сдвиги измерены в *P*- и *R*-ветвях вплоть до *J* = 10, а для отдельных полос *P*- и *R*-ветвей C_2H_2 до *J* = 29. Отмечается сильная зависимость сдвигов от *J*. Вычислены сдвиги уровней в верхнем и нижнем состояниях. В случае HCl сдвиги вращательных уровней в верхнем и нижнем состояниях существенно различны, в верхнем состоянии сдвиг пропорционален *J*, а в нижнем приближается к постоянному значению при больших *J*. Для C_2H_2 сдвиги в обоих состояниях ведут себя аналогично сдвигу для нижнего состояния молекулы HCl.
В. Быховский

9Б126. **К интерпретации вращательных линий колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы, возмущенной атомами постороннего газа.** Schuller-Frédéric, Oksengorn Boris. Essai d'interprétation des raies de rotation du spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique perturbée par les atomes d'un gaz étranger. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 4, 541—543 (франц.).—Предложена теоретич. интерпретация смещения вращательных линий колебательно-вращательной полосы поглощения дипольной двухатомной молекулы в результате взаимодействия с атомом инертного газа. Энергия взаимодействия записывается в виде ряда по колебательной координате и по угловым координатам, характеризующим относительную конфигурацию молекулы и атома. Теория возмущений при расчете смещения вращательных линий показывает, что наблюдаемое длинноволновое смещение в *P*- и *R*-ветвях может быть объяснено только в

том случае, если относительное влияние анизотропной части взаимодействия значительно больше, чем величина, оцененная на основании модели лондоновских сил. Отмечается, что при отсутствии ангармоничности может иметь место лишь симметричное смещение компонент *P*- и *R*-ветвей относительно центра полосы.

Е. Никитин

9Б127. **Изучение межмолекулярного взаимодействия нитробензола с диоксибензолами и анилином по электронным спектрам поглощения.** Гаврилов Г. А., Чанышева И. С. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 2, 210—216.—Спектрофотометрическим методом изучено межмолекулярное взаимодействие нитробензола (I) с диоксибензолами и анилином в этаноле. На основании увеличения интенсивности спектра поглощения смеси по сравнению с суммой спектров поглощения компонентов и длинноволновым сдвигом максимума поглощения I сделан вывод об образовании комплексов. Определен состав и вычислены кажущиеся константы равновесия *K* р-ций комплексообразования и коэф. экстинкции ε комплексов. Установлено образование комплексов с мол. отношением I : диоксибензол = 1 : 1 и 1 : 2. Для комплексов состава 1 : 1 определены *K* (первая цифра), ε (вторая цифра) и положение максимума поглощения (в *мμ*, цифры — в скобках): I — гидрохинон 0,09—0,10; 50 (410); 30 (420); 20 (430); 14 (440); 8 (450) и 7 (460); I — резорцин 0,04—0,06, 14 (410); 9 (420); 7 (430); 5 (440); 4 (450) и 3 (460); I — пирокатехин 0,07—0,08, 6 (440) и 3 (450). Предполагается, что образование комплексов происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия атома N нитрогруппы I с атомами O лигандов.

Ю. Харитонов

9Б128. **Комплексные соединения мочевины с частично фторированными эфирами.** Radell Jask, Connolly Joseph W. Urea complexes of partially fluorinated esters. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1202—1206 (англ.).—В отличие от соединений, содержащих длинные углеводородные цепи, производные фторсодержащих углеводородов гораздо труднее образуют комплексные соединения включения (КСВ) с мочевиной (I). Не образуют КСВ к-ты строения R—COOH (где R = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_5F_{11}, C_7F_{15}, C_9F_{19}); спирты строения R—CH_2OH (где R = CF_3, C_3F_7, $H(CF_2)_n$ при $n = 2$, 4, 6, 8 и 9) и эфиры указанных к-т с указанными спиртами. 34 эфира, содержащих различное число атомов фтора и углеводородные цепи разной длины, испытаны на способность образовывать КСВ с I. Показано, что влияние фтора на образование КСВ носит почти исключительно стерич. характер, хотя полярное влияние тоже иногда имеет значение. Введение фтора в молекулу увеличивает поперечный диаметр молекулы с 4,8 Å до 5,1 или 5,6 Å (в зависимости от конформации цепи), что затрудняет внедрение такой молекулы в кристалл I. Основным фактором, определяющим способность к образованию КСВ, является число (*N*) атомов в цепи, не связанных с атомами фтора. Фторированные эфиры с $N < 7$ не образуют КСВ. При увеличении числа атомов фтора в молекуле миним. значение *N*, необходимое для образования КСВ, также возрастает. Комплексообразование зависит также от локализации атомов фтора в алкильной или ацильной части молекулы эфира. Из миним. значения *N* можно определить конформацию цепи эфира, включенного в комплекс. Если $N \geqslant 8$, наиболее вероятна *транс*-конформация цепи, при $N = 7$ возможна скошенная конформация. Молекулы эфиров, содержащих фенильное кольцо, могут внедряться в кристалл только при $N \geqslant 12$ (фенил в алкильной части) или 13 (фенил в ацильной части). Диэфиры дают КСВ еще труднее: внедрение возможно только в том случае, если диаметр поперечного сечения молекулы не превышает 6 Å. Наличие КСВ определялось по рентгенограммам порошков. Кристаллы I имеют тетрагон. симметрию, кристаллы комплекса — гексагональную. Менее стабильные КСВ в кристалл[...] иногда диссоциируют, обнаруживая межплоскостн[...] расстояния, характерные как для I (4,00—4,04 Å), т[...] и для комплекса (4,11—4,17 Å).

Б. Локш[...]

9Б129. **Об инфракрасных спектрах мезитилена [...] парообразном и жидком состояниях и в раствор[...]** Banerjee S. B., Medhi K. C. On the infrared spec[...]ra of mesitylene in the vapour and liquid states and i[...] solutions. «Indian J. Phys.», 1960, 34/43, № 1, 1—[...] (англ.).—Изучены ИК-спектры мезитилена в пароо[...]разном и жидком состояниях и в р-рах в $CHCl_3$ [...] CCl_4. Дано отнесение наблюденных частот. Отмече[...] смещение частот вал. кол. C—H кольца и групп C[...] в спектрах р-ров и жидкости по сравнению со спек[...]ром пара в сторону меньших частот вследствие обра[...]зования ассоциатов. Показано, что при ассоциации [...] жидкости, обусловленной главным образом взаимод[...]ствием π-электронов соседних молекул, заметную ро[...] играют и атомы водорода как бензольного кольца, та[...] и групп CH_3.

А. Симоно[...]

9Б130. **Изучение внутримолекулярной водород[...] связи в однозарядных анионах стерически-заторможе[...]ных янтарных кислот методом протонного магнитно[...] резонанса.** Eberson L., Forsén S. Proton magne[...] resonance studies on intramolecular hydrogen bondi[...] in mono-anions of sterically hindered succinic aci[...] «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 6, 767—769 (англ.).—Д[...] ряда рацемич. α,α'-диалкил и тетраалкилянтарных к[...] наблюдались ранее (РЖХим, 1960, № 14, 56960) оче[...] большие значения отношения констант диссоциац[...] K_1/K_2, что было приписано наличию сильной внутр[...]молекулярной водородной связи (ВМВС) в однозар[...]ных анионах соответствующих к-т. Этот вывод п[...]твержден опытами авторов по протонному магнитно[...] резонансу р-ров калиевых солей указанных к-т в д[...]метилсульфоксиде. Опыты проведены на часто[...] 40 *Мгц* при т-ре 25°; измерялся хим. сдвиг линий. О[...]наружено относительное хим. смещение резонанс[...] линии (в сторону меньших полей от линии протон[...] воды) на $14,66 \cdot 10^{-6}$. Судя по величине хим. смещени[...] по прочности ВМВС близка к ВМВС, обнаруженн[...] ранее в анионах солей малеиновой к-ты с щел. мета[...]лами. Исследованные авторами ВМВС, вероятно, не [...]ляются симметричными.

К. Вали[...]

9Б131. **Связь металла с водородом в металлоце[...]вых соединениях.** Trifan Daniel S., Bacskai Ro[...]bert. Metal-hydrogen bonding in metallocene comp[...]unds. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 18, 5010—50[...] (англ.).—Спектроскопическое изучение ферроценов[...] спиртов в области основного тона вал. кол. OH пока[...]зывает существование двух внутримолекулярных вод[...]родных связей (ВС) гидроксильной группы: с π-эле[...]тронами циклопентадиенового кольца и с атомом F[...] Так в спектре 2-ферроценилэтанола частоты 3632, 36[...] и 3533 $см^{-1}$ отнесены соответственно к колебани[...] несвязанной OH-группы, OH-группы, взаимодейству[...]щей с π-электронами и взаимодействующей с атом[...] Fe. Однако атом железа не участвует в образован[...] межмолекулярных ВС со спиртами и фенолом, по-в[...]димому, из-за стерич. препятствий. Показано такж[...] что металло-водородная связь в производных рутен[...]цена значительно прочнее, чем в аналогичных соед[...]нениях ферроцена.

В. Мастрюк[...]

9Б132. **О водородных мостиках. Сообщение [...] Внутри- и межкольцевые водородные мостики у *о*-ок[...] бифенилов и оксибифенилхинонов.** Musso Han[...] Grunelius Sigmund von. Über Wasserstoffbrü[...]cken. II. Intra- und inter-annulare Wasserstoffbrücke[...] bei *o*-Hydroxybiphenylen und Hydroxy-byphenylchi[...]nen. «Chem. Ber.», 1959, 92, № 12, 3101—3110 (нем.).—[...] В области вал. кол. OH исследованы ИК-спектры п[...]глощения (в KBr и CCl_4): 2,5-диокситолуола, 2-окси[...] 2,2′-(I) и 3,3′-диоксибифенилов, 3-(2-оксифенил)-нафто[...]ла-2 (II), 2,2′,6,6′-тетраоксибитолила-4,4′,6,6′-диоксиб[...]

толила-2,2′,2,2′- и 4,4′-диоксибинафтила, 1,1′,4,5-диокси-2,7-диметил- и 2,7-диокси-4,5-диметилдибензофурана, (2-оксифенил)-бензохинона (III), (3-оксифенил)-бензохинона (IV), 3-(6-окситолил-2)-толухинона (V), 5-окси-2,7-диметилдибензофуранхинона, фенацина, моно- и дихинона Генриха, 5-(2,6-диокситолил-4)-6-окситолухинона, 3,6-диокситолухинона, мол. соединения I и бифенилдихинона (VI). В производных I образуются водородные мостики (ВМ) между группами OH и π-электронами другого кольца. Крутильные колебания колец не влияют на положение полосы OH. В небольшой степени ВМ между группами OH образуются лишь в тех случаях, когда в положениях 6,6′ отсутствуют заместители. В 2-оксибифенилмоно- и дихинонах ВМ образуются преимущественно внутри одного кольца. Если это невозможно, то возникают ВМ к группам CO другого кольца. Заместители в положении 6,6′ также затрудняют образование ВМ. В случае мостиков O—H···O полосы OH сильно уширены из-за крутильных колебаний. Описано получение II—VI, а также 6-ацетоксипроизводных III—V. Сообщение I см. РЖХим, 1956, № 16, 49922. В. Коряжкин

9Б133. **Изучение ассоциации амин — спирт с помощью инфракрасной спектроскопии.** Zeegers-Huyskens Thérèse. Étude infra-rouge de l'association amine-alcool. «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 5—6, 282—291 (франц.; рез. англ.).—Методом ИК-спектроскопии определены константы ассоциации первичного и вторичного бутанолов с *н*-бутил-, изобутил-, этил- и триэтиламинами в р-ре CCl_4 при 22°. Показано, что изменение энтальпии, происходящее при образовании водородной связи, может быть выражено суммой двух членов, один из которых зависит только от донора, другой только от акцептора протона. Характерна параллельность возрастания констант ассоциации и ионизации при переходе от первичных аминов к вторичным; замена второго аминного водорода на алкил сильнее сказывается на понижении константы ионизации, чем константы ассоциации. Возможность обмена протонами (отсутствующая в комплексах с третичными аминами) способствует ассоциации; особенно велик этот эффект при ионизации комплекса. В. М.

См. также: Структура молекул: органич. 9Б161, 9Б162, 9Б163, 9Б164. Комплексные соединения 9В36, 9В37, 9В71, 9Ж1. Энергия связей 9Б168—9Б170, 9Б424. Спектры 9Б174, 9Б189—9Б202, 9Б569, 9С156, 9С253. Дипольные моменты и диэлектрич. свойства 9Б223, 9С41. Магнитные свойства 9Б231—9Б238, 9Б239, 9Б240, 9С140. Реакционная способность, 9В59, 9Ж204. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь 9Б175, 9Б408, 9С134. Приборы для исследования строения молекул 9Е3—9Е7. Квантовая химия 9Б262

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Д. К. Белащенко, Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер, А. Н. Штейнберг*

9Б134. **Международный союз по кристаллографии. Сообщения на Пятой общей ассамблее и Международном конгрессе, Кембридж, 15—24 августа 1960.** International Union of Crystallography. Report of Fifth General Assembly and International Congress, Cambridge 15th—24th Aug. 1960. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 12, 965—983 (англ.)

9Б135. **Тепловое движение в кристаллах и молекулах.** Bacon G. E. Thermal motion in crystals and molecules. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4748, 369—371 (англ.).—Сообщение о докладах на симпозиуме по тепловому движению в кристаллах и молекулах V Международного конгресса по кристаллографии, состоявшегося в Кембридже в августе 1960 г. Э. Г.

9Б136. **О неупорядоченных структурах и процессах упорядочения.** Пинскер З. Г. «Кристаллография», 1960, 5, № 4, 627—637 (рез. англ.).—Обобщены эксперим. данные и предложена классификация неупорядоченных структур. Автор различает: 1) структуры, в которых число независимых положений, занятых атомами, больше или равно числу компонентов, причем ни в одном из положений не размещаются атомы более чем одного компонента; 2) структуры, в которых существует лишь одно независимое положение, занятое неупорядоченно атомами всех компонентов, и 3) стуктуры, в которых часть независимых положений занята атомами более чем одного компонента. В типе 1 возможны случаи, когда: а) атомы одного из компонентов занимают упорядоченно свои положения, так что образуется упорядоченный каркас структуры, а атомы других компонентов неупорядоченно занимают свои положения (фазы в системах Ni — Te и Ni — Sb в области атомных конц-ий Ni 50—33%, гексагон. нитриды Fe, содержащие 20—30% Ni и др.) и б) атомы одного из компонентов занимают одни положения упорядоченно, а другие — неупорядоченно. Атомы других компонентов занимают свои положения упорядоченно или неупорядоченно, так что каркас становится дефектным (куб. нитрид Mo, один из гексагон. нитридов W). К типам 2 и 3 относятся ε-фаза Ag_xSb и β′-фаза Cu_3Ti (2 тип) и неупорядоченные фазы состава $A^IB^VX_2^{VI}$, где A^I — элемент 1-й группы или Tl, B^V — элемент 5-й группы, X^{VI} — элемент 6-й группы, а также неупорядоченные фазы Ag_2HgJ_4, Cu_2HgJ_4 и трехкомпонентные структуры типа шпинелей. Описан ряд особенностей фазовых переходов порядок — беспорядок, связанных с определенной т-рой перехода, и структурных изменений, обусловленных изменением содержания компонентов (концентрационное упорядочение). Сделан ряд замечаний о желательных направлениях развития теории упорядочения (введение нескольких параметров ближнего и дальнего порядков, дальнейшее выяснение физ. причины упорядочения и разупорядочения, учет изменения симметрии при тепловых и концентрационных переходах, сближение с проблемами хим. связи). А. Левин

9Б137. **Теория упорядочения сплавов типа Fe_3Al.** I. Гейченко В. В., Смирнов А. А. «Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР», 1960, № 11, 36—41

9Б138. **Строение и свойства боридов редкоземельных металлов.** Самсонов Г. В., Журавлев Н. Н. «Тр. Семинара по жаростойким материалам». (Ин-т металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, вып. 5). Киев, 1960, 43—51.—Обзор. Библ. 39 назв. Э. Г.

9Б139. **Связь между кристаллохимией пироксенов и амфиболов.** Whittaker E. J. W. Relationships between the crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 9, 741—743 (англ.).—Установлено, что в пироксенах, так же как в ромбич. амфиболах (РЖХим, 1961, 6Б176), значения углов β и $a \sin \beta$ в основном зависят от радиусов ионов металлов (Ca, Na, Mg, Si, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al), занимающих основные места в структуре. Показано, что значение β в структурах пироксенов возрастает от 104°20′ до 110°20′ с уменьшением радиуса катиона от 1,06 (Ca) до 0,57 Å (Al). С. Рыкова

9Б140. **Измерение параметра решетки *c* графита и его температурной зависимости методом обратной съемки.** Ikegawa Tatsuo, Shimada Takashi. «Токай дэнкёку гихо, Tokai Technol. J.», 1959, 20, № 1, 8—15 (японск.; рез. англ.).—Определена величина периода *c* разных графитов по дифракционной полосе 008 на основе метода обратной съемки рентгенограмм; отмечается, что этот метод позволяет производить измерения быстрее и легче, чем из обычных дебаеграмм. Наблюдали зависимость *c* графитов от т-ры в интервале от —52 до +163° с использованием при-

способлений, обеспечивающих охлаждение и подогрев образцов непосредственно в рентгеновской камере. Данные находятся в согласии с ранее полученными (Nelson J. B., Riley D. P. «Proc. Phys. Soc.», 1945, 57, 477). Л. Разумова

9Б141. Рентгенографический анализ графита, углеродистых материалов и угля. Kessler M. F., Večeřiková V. Rentgenometrická analysa grafitu, uhlíkatých materiálů a uhlí. «Českosl. časop. fys.», 1960, A10, № 2, 125—135 (чешск.; рез. русск., англ.).—Описана возможность новой рентгенографич. оценки структурных изменений, происходящих в углеродистых материалах, графите и углях при термообработке и кальцинации. Л. Разумова

9Б142. О возможности определения структурного неупорядочения в мелкокристаллических углях. Szabó Pál. Finomkristályos szenek kristályszerkezeti rendezetlenségének kimutathatóságáról. «Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutató int. közl.», 1959, 7, № 5, 296—301, III—IV (венг.; рез. англ.).—Показано, что общепринятая ф-ла интенсивности рассеяния не пригодна для мелкокристаллич. углей и оценена связанная с этим ошибка в определении размеров кристаллитов. Показана возможность обобщенной интерпретации диффузного рассеяния на базе теории Уоррена, без предположений о характере неупорядочения в в-ве. Отмечена возможность применения электронографич. методов в исследованиях такого рода. Из резюме автора

9Б143. Интенсивности рентгеновского рассеяния углей, обработанных этилендиамином лития. Ergun S., Wender I. X-ray scattering intensities of coals treated with lithium in ethylenediamine. «J. Appl. Chem.», 1960, 10, № 5, 189—192 (англ.).—Проведено рентгенографич. изучение гидрогенизации, производимой этилендиамином лития, на 7 образцах витренов различной стадии метаморфизма и 1 образце натурального графита. Интенсивности рассеяния в интервале 2θ 2—120° измерены методом порошка на дифрактометре (фильтрованное излучение Cu-K_α) с пропорциональным счетчиком и дискриминатором белого излучения; введены поправки на поглощение, поляризацию и анизотропию образца. Хим. обработка приводит к увеличению в образцах витренов и графита процента H и к увеличению межслоевого периода $d(002)$ от 3,48—3,8 A до ~4,6 A. Это связывают с превращением плоских ароматич. слоев при присоединении H в неплоские алициклич. структуры. В графите после обработки наблюдались одновременно полосы 002 и с d 4,6 A; возможно, что и для антрацита, где замечен пик 4,0 A, имело место наложение этих 2 полос. Наблюдаемое после хим. обработки уменьшение рассеяния под малыми углами объяснено закрытием пор. Отмечено большое сходство рентгенограмм гидрогенизованных витренов с рентгенограммами экзинитов из углей низких стадий метаморфизма, содержащими γ-полосу. Некоторые особенности рентгенограмм витренов низкой стадии метаморфизма связывают с возможностью в них и других, негидрогенизационных, процессов при обработке этилендиамином лития. Л. Разумова

9Б144. Упорядочение в промежуточных фазах TiFe, TiCo и TiNi. Pietrokowsky Paul, Youngkin Frank G. Ordering in the intermediate phases TiFe, TiCo and TiNi. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 10, 1763—1766 (англ.)

9Б145. Система иридий — теллур. Hockings E. F., White J. G. The system iridium — tellurium. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1042—1045 (англ.).—Рентгенографически (метод порошка, камера Страуманиуса, дифрактометр Норелко) исследована система Ir — Te. Установлено существование двух соединений — $IrTe_2$ (I) и Ir_3Te_8 (II). I имеет кристаллич. структуру типа $Cd(OH)_2$ (C 6), II — дефектную структуру (¼ катионных мест вакантны) типа пирита FeS_2 ($C2$). Параметры решетки: I тригон., a 3,930, c 5,393, ϱ(выч.) 10,3… $Z = 1$, ф. гр. $P\bar{3}m1$; II куб., a 6, 414, ϱ(изм.) 9,87 Z = … ($Ir_{0,75}Te_2$), ф. гр. $Pa3$. Межатомные расстояния в A: Ir — 6Te I 2,64, II 2,65; Te — Te II 2,93. В. Тарасо…

9Б146. Кристаллическая структура Pd_3Si. Aronsson B., Nylund Anna. The crystal structure of Pd_3Si. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 5, 1011—10… (англ.).—Проведено рентгенографич. исследован… (методы Гинье и Вейссенберга, λMo-K_α) ряда обра… цов в системе Pd — Si. Подтверждено существован… фаз Pd_3Si, Pd_2Si и PdSi. В образцах с содержани… > 75 ат.% Pd, отожженных при 600—700°, обнаруже… наличие еще двух промежуточных фаз, образовани… одной из которых, вероятно, объясняется термич. эф… фект при 600° в сплавах Pd (Lebeau P., Jolibois P. «Comp. rend.», 1908, 146, 1028). Фаза Pd_9Si_4 не найде… Параметры решетки Pd_3Si: a 5,735, b 7,555, c 5,260 A, $Z = 4$, ф. гр. $Pnma$. Структура Pd_3Si найдена из xy- и xz-проекций электронной плотности в предположени… изоморфизма исследуемой структуры со структур… цементита. Уточнение до $R(hk0) = 0,082$, $R(h0l) = 0,0…$ проведено по ряду последовательных разностных си… тезов. Для атомных факторов взята трехчленная эк… поненциальная аппроксимация без поправки на ди… персию: $f_i = A_i \exp[(-a_i/\lambda^2)\sin^2\theta] + B_i \exp[(-b_i/\lambda^2)$ $\sin^2\theta] + C_i \exp[(-c_i/\lambda^2)\sin^2\theta]$. При вычислениях и… пользована электронная машина BESK. Окончательн… координаты атомов: $Pd_{(1)}$ в $8(d)$ с x 0,1810, y 0,05… z 0,3217; $Pd_{(2)}$ в $4(c)$ с x 0,0053, z 0,9036, Si в $4(c)$ … x 0,897, z 0,469. Проведено сопоставление структу… Pd_3Si со структурой изоморфных Fe_3C, Ni_3B и NiA… В Fe_3C и Ni_3B из 9 «крупных» соседей «малого» ат… ма 6 расположены ближе к последнему, чем оста… ные 3, образуя тригон. призму. В Pd_3Si два из ост… шихся вне призмы трех «крупных» атомов находят… на меньшем расстоянии от «малого» атома, чем тр… тий, который удален от «малого» атома настолько, ч… возможно, теряет право считаться в числе ближайш… соседей. 8 кратчайших расстояний Pd — Si отлича… ся друг от друга незначительно, так что координаци… ный полиэдр атома Si может быть описан как иск… женная архимедова антипризма. А. Лев…

9Б147. Кристаллическая структура Re_3B. Aronsson B., Bäckman Maggie, Miss, Rundqvist S. The crystal structure of Re_3B. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 5, 1001—1005 (англ.).—Проведено рентге… графич. исследование (методы Гинье и Вейссенбер… λCu-K_α, Cr-K_α, Mo-K_α) фазы Re_3B в системе Re — … (РЖХим, 1961, 7Б152). Параметры ромбич. решет… a 2,890, b 9,313, c 7,258 A, $Z = 4$, ф. гр. $Cmcm$. Пози… атомов Re найдены из yz-проекции межатомной фу… ции с учетом распределения интенсивностей рефлек… нулевой и второй слоевых линий $(0kl)$ и $(2kl)$ и ут… нены до $R(0kl) = 0,124$ рядом последовательных си… тезов Фурье. Координаты атомов B определены гео… рич. анализом при дополнительном условии взаимно… равенства всех 6 кратчайших расстояний Re — B. П… расчете структурных амплитуд для атомных факто… использована экспоненциальная аппроксимация f_i $= A_i \exp[(-a_i/\lambda^2)\sin^2\theta)] + B_i \exp[(-b_i/\lambda^2)\sin^2\theta)]$ $+ C_i \exp[(-c_i/\lambda^2)\sin^2\theta] + D_i$ с поправкой на дис… сию (РЖХим, 1956, № 20, 64290). Вычисления вып… нены на электронной машине BESK. Атомные по… ции: $Re_{(1)}$ в $8(f)$ с y 0,1345, z 0,0620; $Re_{(2)}$ в $4(c)$ … y 0,4262, B в $4(c)$ с y 0,744. Структура Re_3B образов… тригон. призмами с атомами Re в вершинах и атом… B в центрах. Атомы Re образуют близкую к плот… упаковке, так что среднее значение кратчайшего р… стояния Rc — $Re_{(1),(2)}$ 2,79 для Re = $Re_{(1)}$ и 2,83 д… Re = $Re_{(2)}$ лишь незначительно превосходит межат… ное расстояние в металлич. Re. Параллельно {023} а… мы Re образуют слегка «волнистые» слои с прибли… тельно плотной упаковкой, состоящие из связан…

друг с другом треугольников и квадратов. Атомы B, как и в ряде других боридов (Kiessling R., «Acta chem. scand.», 1950, 4, 209), имеют 6 ближайших соседей в углах тригон. призм и 3 более удаленных по другую сторону от прямоугольных боковых граней призм. Среднее кратчайшее расстояние Re — B хорошо согласуется с суммой нормального атомного радиуса B и радиуса Re для к. ч. 12. Как и в структурах боридов Th_7Fe_3 и цементита (РЖХим, 1959, № 8, 26215), все 9 соседей B являются металлич. атомами. Характер координации вокруг металлич. атомов в этих трех родственных структурах также аналогичен. А. Левин

9Б148. **Рентгенографическое исследование линейной сжимаемости нитрида бора при давлении до 16000 кГ/см².** Кабалкина С. С., Верещагин Л. Ф. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 2, 330—332.—Рентгенографическое исследование (спец. камера высокого давления, λ Cu) проведено с целью определения сжимаемости BN. Образец BN содержал примесь C, Ca, Fe, SiO_2, Al_2O_3 и имел до опыта *a* 2,505, *c* 6,66 A. Определены величины *a*, *c* и $\Delta c / c$ при разных давлениях (*P*). Установлено, что объемная сжимаемость BN определяется, как и у графита, сжимаемостью вдоль гексагон. оси ($K_{\parallel}$), которая при $P = 10\,000$—$12\,000$ *кГ/см²* в ~ 50 раз превосходит сжимаемость $K_{\perp}$, так как атомы B и N внутри одного слоя связаны ковалентно, а между слоями существуют лишь слабые вандерваальсовы взаимодействия. К. Абрашев

9Б149. **Интенсивность краев линий при когерентном смешении в системе медь — никель — железо.** Biedermann E. Seitenbandintensitäten bei der kohärenten Entmischung im System Kupfer — Nickel — Eisen. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 8, 650—652 (нем.; рез. англ.)

9Б150. **Кристаллическая структура $BaGa_2O_4$ и $BaAl_2O_4$.** Hoppe R., Schepers B. Zur Kristallstruktur von $BaGa_2O_4$ und $BaAl_2O_4$. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 16, 376 (нем.).—В отличие от ранее полученных данных (Wallmark S., Westgren A. «Arkiv kem. mineral. geol.», 1937, B12, № 35) обнаружено по дебаеграмме от $BaAl_2O_4$ удвоение параметра решетки *a* за счет сверхструктурных линий. Такое же удвоение *a* найдено и для $BaGa_2O_4$, оказавшегося изотипным с $BaAl_2O_4$. Параметры гексагон. решетки $BaGa_2O_4$ по рентгенограммам качания, подтвердившим наличие сверхструктуры: *a* 10,75 = 2·5,37, *c* $8{,}67_5$, ρ(выч.) $5{,}22_3$, ρ(эксп.) $5{,}20_8$, *Z* = 8. Р. Шибаева

9Б151. **Рентгенограммы продуктов взаимодействия четыреххлористого германия с окисью кальция.** Евдокимов В. И., Соколова И. Г. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 12, 2798—2801.—Установлено, что рентгенограммы продуктов взаимодействия пара $GeCl_4$ с CaO, имеющих суммарный состав $4CaO \cdot GeCl_4$ и $3CaO \cdot GeCl_4$, аналогичны рентгенограммам соответствующих орто- и метасиликатов кальция. Рентгенограмма продукта, имеющего суммарный состав $5CaO \cdot 2GeCl_4$, аналогична рентгенограмме дисиликата бария. Это расценивается как подтверждение высказанного ранее предположения, что в указанных условиях образуются соединения Ge, аналогичные по строению орто-, мета- и дисиликатам: орто-, мета- и дигерманаты кальция. Резюме авторов

9Б152. **Кристаллографические данные о β-$Sr_2P_2O_7$.** Hoffman C. W. W., Mooney R. W. Crystallographic data on beta-$Sr_2P_2O_7$. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 10, 854—855 (англ.).—Проведено рентгенографич. исследование (метод порошка) поликристаллич. образцов β-модификации $Sr_2P_2O_7$, полученной нагреванием $SrHPO_4$ при 650°. Параметры ромбич. решетки: *a* 6,920, 24,79 A, ρ(эксп.) 3,86, ρ(выч.) 3,91, *Z* = 8; в предположении структурного подобия с β-$Ca_2P_2O_7$ (РЖХим, 1957, № 17, 56872) установлена ф. гр. $P4_1$. А. Левин

9Б153. **Кристаллическая структура некоторых слоистых силикатов с формулой типа $M_m(Si_2O_5)_n$.** Liebau F. Die Kristallstruktur einiger Schichtsilikate des Formeltyps $Me_m(Si_2O_5)_n$. «Silikat-Technik», 1960, 11, № 8, 396 (нем.).—Исследовано кристаллич. строение $Li_2Si_2O_5$ и изотипных α-$Na_2Si_2O_5$ и $Ag_2Si_2O_5$, а также уточнена структура петалита $LiAlSi_4O_{10}$. Для всех 4 в-в характерно наличие складчатых слоев $[Si_2O_5]$ ромбич. или псевдоромбич. симметрии, которые образованы сдвоенными Si — O-цепями. Структуры этих в-в сопоставляются друг с другом и со структурами Li_2SiO_3 и Na_2SiO_3. Р. Шибаева

9Б154. **Изотипия палермоит — карминит $SrAl_2[OH|PO_4]_2$ — $PbFe_2^{3+}[OH|AsO_4]_2$.** Strunz H. Isotypie Palermoit — Carminit $SrAl_2[OH|PO_4]_2$ — $PbFe_2 \cdot [OH|AsO_4]_2$. «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1960, № 3, 49—52 (нем.; рез. англ.).—Проведено сравнение исследованных ранее (РЖХим, 1960, № 10, 37766) минералов карминита $PbFe_2^{3+}[OH|AsO_4]_2$ (I), считавшегося представителем группы кирролита — бразилианита — байльдонита, и палермоита (идеальная ф-ла $SrAl_2[OH|PO_4]_2$) (II), относимого к ряду лазулита. На основании аналогии кристаллохим. ф-ли параметров решеток высказано предположение об изотипии или изоморфизме I и II. Указано на кристаллохим. родство этих минералов с конихальцитом $CaCu[OH|AsO_4]$ и дуфтитом $PbCu[OH|AsO_4]$ из ряда деклуазита; на этом основании предложено включить I и II, как ряд палермоита, в ряд деклуазита. В. Левдик

9Б155. **О кристаллической структуре муллита.** Ďurovič Slavomil. Niekol'ko poznámok ku kryštálovej štruktúre mullitu. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 7, 547—550 (словацк.; рез. русск., нем.).—Структура муллита изучалась на образце состава: 22,19% SiO_2, 76,85% Al_2O_3, 0,56% Fe_2O_3, 0,44% TiO_2 (β-, γ-муллит или прагит). Полученная в результате построения проекции Фурье $\rho(xy)$ модель структуры согласуется со структурой муллита по Тейлору (Taylor W. H. «Z. Kristallogr.», 1928, 68, 503). Подтверждено существование двойных цепочек SiO_4^{4-}. Позиции $O_{(3)}$ заполнены статистически, но с какой-то степенью упорядочения и, по-видимому, с отклонением от положения 1/2, 0, 1/2. Ф-ла муллита $Al[Si_{2-x}Al_xO_{11/2-x/2}]$, где $1{,}25 \leqslant x \leqslant 1{,}40$ соответственно для 3/2—2/1-муллита. Р. Шибаева

9Б156. **Кристаллическая структура бенитоита.** Fischer K. Kristallstruktur von Benitoit. «Silikat-Technik», 1960, 11, № 8, 396 (нем.).—Уточнены координаты и длины связей в структуре бенитоита, в котором предполагалось наличие Si_3O_9-колец. Оценка интенсивностей производилась с помощью Г.— М.-счетчика. Р. Шибаева

9Б157. **Германаты с одно- и двухвалентными катионами, изотипичные силикатам.** Strunz H. Germanate ein- und zweiwertiger Kationen, die mit Silikaten isotyp sind. «Silikat — Technik», 1960, 11, № 8, 397 (нем.).—На основе структурных параллелей между германатами и силикатами (РЖХим, 1961, 3Б193) предложена (с целью последующей эксперим. проверки) классификация по структурным типам германатов с одно-и двухвалентными катионами. Выделены: M_2GeO_4, где M = Ca, Sr, Ba и Cd; со структурой оливина, $CaMg[GeO_4]$ со структурой монтичеллита, $LiAl[GeO_4]$ и $LiGa[GeO_4]$ со структурой фенакита, $Ca_3Al_2[GeO_4]_3$, $Ca_3Ga_2[GeO_4]_3$, $Ca_3Cr_2[GeO_4]_3$, $Ca_3Fe_2[GeO_4]_3$, $Cd_3Al_2[GeO_4]_3$, $Cd_3Ga_2[GeO_4]_3$, $Cd_3Cr_2[GeO_4]_3$, $Cd_3Fe_2[GeO_4]_3$, $Mn_3Al_2[GeO_4]_3$, $Mn_3Ga_2[GeO_4]_3$, $Mn_3Cr_2[GeO_4]_3$ и $Mn_3Fe_2[GeO_4]_3$ со структурой граната; $Ca_2Ce_3[Cl|(GeO_4)_3]$, $Ca_2Ce_3[Cl|(GeO_4)_2(SiO_4)]$, $Ca_2Ce_3[Cl|(GeO_4)(SiO_4)_2]$, $Ca_3Ce_2[Cl|(GeO_4)_2(PO_4)]$, $Ca_3Ce_2[Cl|(GeO_4)(SiO_4)(PO_4)]$ и $Ca_4Ce_2[Cl|(GeO_4)_2(PO_4)]$ со структурой апатита, $LiCrGeO_4$ со структурой шпинели; $Na[AlGeO_4]$ и $KNa_3[AlGeO_4]_4$ со структурой нефелина; $K[AlGe_2O_6]$ со структурой лейцита; $Ba[Al_2Ge_2O_8]$ со структурой цельзиана; $Na_8[Cl_2|(AlGeO_4)_6]$ со структурой содалита; $Na[AlGe_2O_6] \cdot H_2O$

со структурой анальцима; $Na_2[Al_2Ge_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ со структурой натролита. В последнее время обнаружены: стоттит $Fe[Ge(OH)_6]$ (РЖХим, 1959, № 8, 26807), флейшерит $Pb_3Ge^{2+}[(OH_4 \mid (SO_4)_2] \cdot 4H_2O$ и итоит $Pb_3[S, Ge^{4+})$-$(O, OH)_4]$. А. Левин

9Б158. **О кристаллической структуре изоморфных дигалогено-дипиридинатов кобальта и цинка. (К вопросу о природе изомерии соединений кобальта состава CoA_2X_2).** Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О., Тищенко Г. М. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 3, 337—341.—Проведено частичное рентгеноструктурное (метод КФОР, λMo) исследование $CoPy_2Br_2$ (I) и $ZnPy_2Cl_2$ (II), изоструктурных β-$CoPy_2Cl_2$. Параметры решетки: I *a* 8,40, *b* 18,0, *c* 8,52, β 101°15′, ϱ 1,87, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/c$; II 8,44, 17,5, 8,25 А, 102°, 1,64, 4, $P2_1/c$. Расшифровка структур производилась путем сопоставления проекций Паттерсона для I и II (в основном использованы проекции II). Координаты Zn, $Cl_{(1)}$ и $Cl_{(2)}$ уточнены по проекциям электронной плотности (знаки *F* рассчитывались без учета N и C): Zn *x* 0,236; *y* 0,115; *z* 0,286; $Cl_{(1)}$ 0,344; 0,008; 0,225; $Cl_{(2)}$ 0,017; 0,178; 0,131. Из разностной проекции $\varrho(xy) - \varrho_{Zn,Cl}(xy)$ определено положение одного пиридинового кольца. Оба соединения являются мономерами, комплексы имеют тетраэдрич. строение. Межатомные расстояния Zn — $Cl_{(1)}$ 2,15, Zn — $Cl_{(2)}$ 2,25 А. Валентные углы $Cl_{(1)}$ — Zn — $Cl_{(2)}$ 126°, N — Zn — $Cl_{(1)}$ и N — Zn — $Cl_{(2)}$ 100—110°. Изомерия фиолетовых α- и синих β-форм соединений CoA_2X_2 является поликоординационной: α-формы — полимеры с октаэдрич. координацией атомов Co, β-формы — мономеры с тетраэдрич. координацией. Т. Ходашова

9Б159. **Предварительное рентгенографическое исследование комплексных солей галоидных соединений подгруппы Zn с анабазином.** Азизов М. А., Хоцянова Т. Л. «Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та», 1960, 2, 295—297.—Проведено рентгенографич. исследование двух серий изоморфных кристаллов комплексных солей типа $MX_2 \cdot An \cdot HX$ и $MX_2 \cdot An \cdot 2HX$. Параметры решетки: $ZnCl_2 \cdot An \cdot HCl$ *a* 8,87, *b* 10,73, *c* 14,47 А; $ZnCl_2 \cdot An \cdot HBr$ 8,85, 11,38, 14,54; $ZnCl_2 \cdot An \cdot HJ$ 9,02, 10,94, 14,57; $ZnBr_2 \cdot An \cdot HCl$ 9,17, 11,17, 14,74; $ZnBr_2 \cdot An \cdot HBr$ 9,29, 11,06, 14,90; $ZnCl_2 \cdot An \cdot 2HCl$ 7,25, 7,72, 26,83; $ZnCl_2 \cdot An \cdot HCl \cdot HBr$ 7,36, 7,79, 26,71; $ZnCl_2 \cdot An \cdot HBr \cdot HJ$ 7,40, 7,82, 27,37; $ZnBr_2 \cdot An \cdot 2HCl$ 7,37, 7,81, 27,11; $ZnBr_2 \cdot An \cdot 2HBr$ 7,42, 7,96, 26,88; $ZnJ_2 \cdot An \cdot HCl \cdot HBr$ 7,32, 7,80, 26,87; $CdCl_2 \cdot An \cdot 2HCl$ 7,21, 7,98, 26,30; $HgCl_2 \cdot An \cdot 2HCl$ 7,31, 7,89, 27,37; $HgBr_2 \cdot An \cdot 2HBr$ 7,52, 8,10, 26,88; $HgJ_2 \cdot An \cdot 2HJ$ 7,69, 8,72, 13,71. Во всех соединениях, кроме последнего, *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$; в $HgJ_2 \cdot An \cdot 2HJ$ β 105°20′, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1$. Для изоморфных солей $NiCl_2 \cdot 2C_6H_6ON_2$ и $CoCl_2 \cdot 2C_6H_6ON_2$ (где $C_6H_6ON_2$ — амид никотиновой к-ты) авторы предлагают вероятные структурные ф-лы с шестикоординационными атомами Ni и Co (магнитный момент соответственно равен 3,42 и 5,39 μ_B). А. Левин

9Б160. **Плотность твердого фенола.** Cole P. J. The density of solid phenol. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 3, 367 (англ.).—Впервые проведено непосредственное пикнометрич. измерение плотности фенола в твердом состоянии (опубликованные значения в действительности представляют собой результат экстраполяции данных для жидкости). Для плотности твердого фенола при 40°/4° получено значение 1,132 в случае отсасывания воздуха и 1,075 без отсасывания. Разница в плотностях объясняется растворением воздуха в феноле, достигающим 5% по объему. А. Левин

9Б161. **Кристаллическая и молекулярная структура безводного диацетилгидразина $(—NHCOCH_3)_2$.** Shintani Ryuichi. The crystal and molecular structure of anhydrous diacetylhydrazine $(—NHCOCH_3)_2$. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 8, 609—618 (англ.).—Проведено рентгенографич. исследование (методы качания и Вейссенберга, λCu-K_α) диацетилгидразина (I). Параметры ромбич. решетки: *a* 18,30, *b* 6,51 *c* 4,79 А, *Z* = 4, ф. гр. *Ccma*. Структура с параллельными плоскости *xz* молекулярными слоями на $y = 0, ^1/_2$ найдена из проекции *xz* электронной плотности, потроенной по знакам, полученным методом неравенств Харкера — Каспера. Для устранения наложений применено построение слоевой проекции на *xz*: $\int_{-1/4}^{+1/4} \rho(xyz)\,dy$. Уточнение до *R* = 0,073 произведено разностным синтезом и методом наименьших квадратов с введением индивидуального анизотропного температурного фактора. Среднеквадратичная ошибка в атомных координатах колеблется от 0,003 до 0,007 А. Окончательные координаты атомов: N *x* 0,0352, *y* 0,0000, *z* 0,0560; C 0,0921, 0,0000, —0,1203; O 0,0843, 0,000, —0,3734; C(метил.) 0,1656, 0,0000, 0,0204; H(амид.) 0,0380, 0,0000, 0,2470; $H_{(1)}$ (метил.) 0,1560, 0,0000, 0,2270; $H_{(2)}$ (метил.) 0,1880, 0,1080, —0,0380. Центросимметричная молекула I имеет плоскостную конфигурацию и лежит в плоскости *xz* (совпадающей с плоскостью симметрии молекулы), за исключением двух атомов H каждой метильной группы, лежащих по обе стороны плоскости. Межатомное расстояние N — N 1,396 А несколько короче средней длины ординарной связи и близко к установленному для диформилгидразина (РЖХим, 1959, № 8, 26239). Небольшая укороченность связи C — C 1,504 А по сравнению с нормальной ординарной указывает на сверхсопряжение. В соответствии с данными ядерного магнитного резонанса возможно свободное вращение метильных групп вокруг связей C — C при комнатной т-ре. Молекулы I соединены водородными связями N—H···O 2,877 А в «ленты», тянущиеся вдоль *c* параллельно плоскости *xz*. Отклонение связи N—H от направления N···O составляет 15°, а угол N—N···O 130,8°. Значение угла C—O···N 168,5° более или менее согласуется с *sp*-гибридизацией. Кратчайшее межатомное расстояние между метильными группами соседних «лент», лежащих в одной плоскости, равно 3,91 А. Основной вклад в энергию решетки, по мнению автора, вносят водородные связи и диполь-дипольное взаимодействие групп C—O мол. лент. Из сил, действующих вдоль направления *a*, главное значение принадлежит ван-дер-ваальсову взаимодействию. Сравнение расстояний между плоскостями молекул 3,25 и расстояний C···O 3,26 А в I и диформилгидразине указывает также на электростатич. взаимодействие между молекулярными слоями, обусловленное притяжением электроположительных групп CH и электроотрицательных атомов O. Тепловое движение молекулы может быть описано как результат вращательных колебаний молекулы, как твердого тела вокруг ее центра симметрии, и трансляционных колебаний, главные оси эллипсоида которых совпадают с кристаллографич. осями. В интервале т-р от —150 до +30° проведено измерение коэф. теплового расширения: β_a 4,9 · 10^{-5}, β_b 2,0 · 10^{-4}, β_c 3,5 · 10^{-5}. Автор указывает для I все возможные резонансные структуры. А. Левин

9Б162. **Кристаллическая структура и полиморфизм N-метилацетамида.** Katz J. Lawrence, Post Ben. The crystal structure and polymorphism of N-methylacetamide. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 8, 624—628 (англ.).—Проведено рентгенографич. исследование (методы прецессии и Вейссенберга, λCu-*K*, Mo-*K*) $CH_3CONHCH_3$ при —35°. Параметры ромбич. решетки: *a* 9,61, *b* 6,52, *c* 7,24 А, ϱ(эксп.) 1,02, ϱ(выч.) 1,07, *Z* = 4, ф. гр. *Pnma*. Структура найдена из (*x*0*z*)-сечения межатомной функции, (*xz*)-проекции и (*x* $^1/_4$ *z*)-сечения электронной плотности. Уточнение до *R* = 0,134 на первой стадии проведено разностным синтезом, на второй стадии — методом наименьших квадратов в трехмерном варианте при введении общего анизотропного температурного фактора. Среднеквадратичная ошибка в атомных координатах составляет 0,011 для атома C

0,007 для N и 0,005 A для O. Вычисления выполнены на электронной машине IBM по программе NYXRI. Окончательные координаты атомов: $C_{(1)}$ x 0,1343, z 0,0306; $C_{(2)}$ 0,1697, 0,2394; $C_{(3)}$ 0,0877, 0,5520; N 0,0660, 0,3529; O 0,2917, 0,2906 (y = 1/4). Пять атомов: $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(3)}$, N, O с точностью до 0,015 A копланарны. Плоские молекулы $CH_3CONHCH_3$ образуют перпендикулярные к оси b слои с расстоянием 3,26 A между ними. Молекулы каждого слоя связаны водородными связями N—H···O 2,82 A в цепочки, приблизительно параллельные a. Межмолекулярные контакты имеют нормальную величину, за исключением расстояния между атомами $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$ соседних молекул. Установлено, что N-метилацетамид при 10° претерпевает фазовый переход. Параметры ромбич. решетки высокотемпературной модификации: a 4,85, b 6,59, c 7,30 A, Z = 2, ф. гр. $Pnmm$. Уменьшение ячейки в высокотемпературной фазе может быть объяснено частичным разупорядочением в ориентации молекул. А. Левин

9Б163. **Кристаллическая структура 1,3,7,9-тетраметилмочевой кислоты и упаковка молекул в кристаллах оксиметилпуринов.** De Santis P., Giglio E., Liquori A. M., Sutor D. June. Crystal structure of 1—3—7—9 tetromethyluric acid and the molecular packing in hydroxymethyl purine crystals. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4744, 46—48 (англ.).—Проведено рентгенографич. исследование (метод Вейссенберга, λCu-K_α) 1,3,7,9-тетраметилмочевой к-ты (I). Параметры монокл. решетки: a 15,59, b 8,87, c 8,46 A, β 118°, ρ(эксп.) 1,422, ρ(выч.) 1,430, Z = 4, ф. гр. $P2_1/a$. Структура найдена из xz- и yz-проекций электронной плотности, построенных с использованием ранее описанных методов преобразования Фурье (РЖХим, 1957, № 17, 56841; № 20, 65548), и уточнена рядом последовательных пересчетов знаков. Молекулы I имеют плоскостную конфигурацию при среднем отклонении атомов от плоскости молекулы 0,02 A. Как и в структурах теофиллина и кофеина (РЖХим, 1959, № 9, 30282; № 10, 34006), молекулы объединены в пары, лежащие, однако, не в одной и той же, а в разных параллельных плоскостях, отстоящих друг от друга на 3,5 A. По мнению авторов, подобное «спаривание» во всех трех случаях обусловлено взаимодействием диполей $N^+ — O^-$, возникающих вследствие конц-ии у более электроотрицательного атома O P_z^2-электронов, поставляемых атомами N колец для π-орбит молекул. Отличие упаковки молекул I от обнаруженной в кристаллах теофиллина и кофеина может быть объяснено приблизительной перпендикулярностью осей $N^+ — O^-$-диполей к длинным осям молекул. Как полагают авторы, нет оснований считать ответственными за образование молекулярных пар в структурах оксипуринов только водородные связи, так как диполь-дипольное взаимодействие может играть преобладающую роль. А. Левин

9Б164. **Рентгеноструктурное исследование эфира филлохлорина.** Hoppe W., Will G. Die Röntgenstrukturanalyse von Phyllochlorinester. «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 104—131 (нем.; рез. англ.).—На примере рентгенографич. исследования (методы прецессии и Вейссенберга, λCu-K_α) филлохлоринового эфира $C_{33}H_{38}N_4O_2$ продемонстрированы возможности принадлежащих одному из авторов новых методов расшифровки органич. структур с большим числом параметров без тяжелых атомов — «метода молекулярной свертки» (РЖХим, 1959, № 9, 30283) и «метода диффузного рассеяния» (РЖХим, 1958, № 2, 3608). Параметры монокл. решетки (a 12,23, b 14,82, c 7,87 A, β 94°59', Z = 2, ф. гр. $P2_1$), а также ориентация молекул определены ранее (РЖХим, 1958, № 15, 49384). С помощью новых методов заново определена ориентация порфириновых ядер и установлено положение «центров тяжести» молекул: (0, 1/2, 1/4), (0, 0, —1/4). Дальнейшее определение структуры проведено путем построения xy- и xz-проекций электронной плотности с использованием порфириновых ядер в качестве «тяжелых атомов» для нахождения знаков. Однако отмечается, что ввиду нецентросимметричности структуры последние должны рассматриваться лишь как некоторое приближение к истинным значениям фаз. Так как, напр., в проекции xy ~180 независимых рефлексов служат для определения 78 параметров, необходимо дальнейшее трехмерное исследование. А. Левин

9Б165. **Рентгеновская микроскопия.** Ramanathan N. X-ray microscopy. «Altech», 1959—1960, 9, 83—87 (англ.).—Обзорная статья.

9Б166. **Электронномикроскопические исследования образования кристаллических зародышей при рекристаллизации пластически деформированной алюминиевой фольги.** Haase G., Gränzer F. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zum Keimbildung bei der Rekristallisation plastisch verformter Aluminiumfolien. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 10, 223—224 (нем.)

9Б167. **Условия равновесия в теории решеток.** Leibfried G., Ludwig W. Gleichgewichtsbedingungen in der Gittertheorie. «Z. Phys.», 1960, 160, № 1, 80—92 (нем.; рез. англ.).—Рассмотрены соотношения между коэф. в разложении потенциальной энергии кристалла по степеням смещений атомов, которые вытекают из условий равновесия в бесконечной решетке. Вместо предложенного ранее (Kun Huang «Proc. Roy. Soc. (London)», 1950, A203, 178) вывода этих соотношений для членов первого и второго порядка, основанного на предельном переходе от теории решетки к теории упругости, авторы проводят рассмотрение, основанное на использовании инвариантности потенциальной энергии при поступательном и вращательном движениях. Этот же метод использован для получения аналогичных соотношений между коэф. при высших членах разложения потенциальной энергии по степеням смещений атомов, соответствующих соотношениям симметрии для тензоров, используемых в нелинейной теории упругости. Обсуждается физ. смысл этих соотношений. М. Кривоглаз

9Б168. **Рассмотрение кубического-октаэдрического кристалла CaB_6 по методу МО ЛКАО с учетом s-, p- и d-орбит и с варьируемой орбитальной экспонентой d-орбит.** Flodmark S. A solid state spd- MOLCAO treatment of cubic-octahedral CaB_6 with variation of the d orbital exponent. «Arkiv fys.», 1960, 18, № 1, 49—64 (англ.).—В рамках модели, использованной в предыдущих работах автора (РЖХим, 1960, № 3, 7934; № 4, 12390), произведен расчет зонной структуры валентных электронов кристалла CaB_6 с учетом s-, p- и d-АО и с варьируемым эффективным зарядом d-АО. Расчет произведен в одноэлектронном приближении; в эффективном гамильтониане ионизованные атомы Ca моделированы кулоновским потенциалом точечных зарядов. Вековые ур-ния решены точно только для точек симметрии обратной решетки. Результаты, полученные для 5 различных значений эффективного заряда d-АО, указывают на его значительное увеличение по сравнению с правилами Слейтера. Электронная структура кристалла приближенно описывается конфигурацией $(1t_{1u})^6(1e_g)^4(1a_{1g})^2(3t_{1u})^5(1t_{2g})^3$ — 12 валентных электронов от каждой элементарной ячейки образуют замкнутую оболочку кристалла, а 8 находятся в зонах проводимости. Небольшие вклады в электронную структуру кристалла вносят также зоны проводимости $3t_{2g}$, $2t_{1g}$, $1t_{1g}$ и $1t_{2u}$. Т. Ребане

9Б169. **Классическая теория спиновых конфигураций в кубической шпинели.** Kaplan T. A. Classical theory of spin configurations in the cubic spinel. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 5, 1460—1470 (англ.).—Показано, что треугольные спиновые конфигурации (Yafet G., Kittel C. «Phys. Rev.», 1952, 87, 290) в куб. шпинели не минимизируют обменной энергии Гейзенберга. Учтено только взаимодействие ближайших соседей A — B и

В — В, характеризуемое обменными интегралами J_{AB} и J_{BB} и рассмотрены спины S_A и S_B. Развита теория для нахождения обобщенного основного состояния спиновой системы, приводящая к определению макс. величины (y_0) выражения $y = J_{BB}S_B / J_{AB}S_A$, для которого конфигурация Неэля является устойчивой по отношению к произвольным малым изменениям спинов. Значение y_0 примерно на 10% меньше, чем было найдено в цитированной работе. В случае, когда $1 \gg y - y_0 > 0$, для минимизации энергии применена теория возмущений. Получены следующие результаты. Существует равновесная спиновая конфигурация, в которой углы между спинами в положениях A и одновременно углы между спинами в положениях B не равны нулю. Существуют спиновые конфигурации с дальним порядком в ориентациях спинов. Результаты обсуждены в связи с наблюдаемыми свойствами $MnCr_2O_4$ и Mn_3O_4. Резюме автора

9Б170. Приближенные волновые функции свободных ионов и ионов в кристалле. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 16, 7—21 (рез. англ.).—Излагается метод построения одноэлектронных волновых функций свободного атома или иона, основанный на рассмотрении оптич. электронов в эффективном поле остова, в применении к атомам и ионам с двумя оптич. электронами; излагается также метод построения одноэлектронных функций ионов в кристаллах, основанный на рассмотрении всего центрального иона в эффективном поле остального кристалла. В случае свободных атомов (или ионов) предлагаемый метод основан на рассмотрении ур-ний самосогласованного поля для оптич. электронов, где влияние остова учитывается только в виде электростатич. потенциала, а собственные значения ур-ний определяются с использованием эксперим. значений потенциалов ионизации. В случае иона в кристаллич. решетке предлагается ввести в радиальное ур-ние для одноэлектронных функций дополнительный (кроме членов, учитываемых для свободного иона) потенциал. Табулированы рассчитанные авторами одноэлектронные функции оптич. электронов свободного атома Ca (конфигурации $4s^2$ и $4s4p$), свободного иона Tl^+ (конфигурации $6s^2$ и $6s6p$) и следующих ионов в кристаллах: Cl^- (в NaCl, KCl и LiCl), F^- (в NaF, KF и LiF), Na^+ (в NaCl и NaF), K^+ (в KCl и KF), Li^+ (в LiCl). Т. Ребане

9Б171. Различные положения захвата атомов водорода в матрицах инертных газов. Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K. Multiple trapping sites for hydrogen atoms in rare gas matrices. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 963—971 (англ.).—Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса атомов водорода, захваченных матрицами из замороженных инертных газов при т-ре жидкого гелия. Теоретически обсуждено влияние матрицы на сверхтонкую структуру (СТС) уровней атома H: ван-дер-ваальсовы силы приводят к уменьшению, а силы обменного отталкивания — к увеличению постоянной СТС атома H; суммарный эффект зависит от того, какое взаимодействие (ван дер-ваальсово или обменное) преобладает. Для случаев различных инертных газов получены следующие результаты. Фотолиз HJ в Ne при 4,2° K: спектр состоит из дублета с постоянной СТС, на +0,43% превышающей постоянную СТС свободного атома H, а смещение g-фактора (по сравнению со свободным атомом H) равно $\Delta g = -0{,}00019$. Для атомов H, захваченных Ar, спектр содержит 3 дублета (фотолиз HJ) или 2 дублета (фотолиз H_2O и NH_3). Изменение постоянной СТС составляет —0,46%. Сделан вывод о существовании, по крайней мере, двух неэквивалентных положений захвата атомов H аргоном. Для атомов H в Kr наблюдается интенсивный дублет с изменением постоянной СТС на —0,59% и $\Delta g = -0{,}00047$. В случае фотолиза HJ в Kr обнаружена дополнительная одиночная слабая линия. В предположении, что вторая слабая линия соответствующего дублета скрыта ВЧ-компонентой интенсивного дублета, для слабого дублета найдены: изменение постоянной СТС +0,47% и $\Delta g = -0{,}00259$. В Xe наблюдается дублет с изменением постоянной СТС на —1,09%, $\Delta g = -0{,}00056$. Спектр продуктов фотолиза HJ в He очень сложен, причем полное расщепление и точное число линий ($\geqslant$ 13) спектра не удалось установить. Добавочные расщепления спектральных линий приписаны взаимодействию с ядрами Xe^{129} и Xe^{131}. Теоретич. интерпретация результатов приводит авторов к выводу, что захват атомов H при фотолизе соединений водорода в куб. гранецентр. решетке инертных газов происходит в положения вакансий атомов основного в-ва (Ne, Ar, Kr, Xe), в октаэдрич. положения с 6 ближайшими соседями (Ar, Kr, Xe) и, возможно, в тетраэдрич. положения с 4 ближайшими соседями (Xe). Т. Ребане

9Б172. Исследование свойств симметрии энергетических зон кристаллов типа SnSe и Sb_2S_3. Гошнзаде Ф. М. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 9, 2070—2076.—Методом теории групп исследованы характерные особенности энергетич. зон в полупроводниках типа SnSe и Sb_2S_3, имеющих кристаллич. решетку с пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} ромбич. сингонии. Установлены симметричные точки зоны Бриллюэна, в которых можно ожидать экстремальных значений энергии как без учета спина, так и с учетом спина электрона. Т. Ребане

9Б173. Функция распределения для стационарного состояния разреженного электронного газа. Mattis Daniel C. Steady-state distribution function in dilute electron gases. «Phys. Rev.», 1960, 120, № 1, 52—57 (англ.).—Сформулирован вариационный принцип для нахождения функции распределения в стационарном состоянии разреженного электронного газа и показано, что она стремится к функции Максвелла — Больцмана в предельном случае сильного теплового рассеяния. При установлении теплового равновесия большую роль может играть рассеяние между энергетич. зонами (в дополнение к обычно рассматриваемому рассеянию внутри зон). На примере простой модели полупроводника показано, что возможны значительные отклонения от распределения Больцмана при абс. т-рах в несколько градусов. В свете полученных результатов обсуждена температурная зависимость среднего времени жизни носителей тока в Ge при низких т-рах и излучательный (а не поглощающий) характер циклотронного резонанса в Ge с дырочной проводимостью. Т. Ребане

9Б174. Ангармоничность решетки и оптическое поглощение в полярных кристаллах. I. Линейная цепь. Maradudin A. A., Wallis R. F. Lattice anharmonicity and optical absorption in polar crystals. I. The linear chain. «Phys. Rev.», 1960, 120, № 2, 442—4[illegible] (англ.).—Расчет оптич. спектра поглощения ангармонич. одномерной решетки, состоящей из чередующихся положительно и отрицательно заряженных частиц различной массы, выполнен в двух приближениях: с помощью теории Борна и Хуанга (Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. New York, Oxford Univ. Press, 1954, p. 341) и с помощью обычной теории возмущений во 2-м приближении с учетом временной зависимости. Получены замкнутые системы ур-ния для спектра поглощения для низких и высоких т-р. Найдено, что можно ожидать появления дополнительных максимумов поглощения при частотах, отличных от дисперсионной частоты ω_d. При высоких т-рах поглощение при ω_d изменяется пропорционально T^{-2} или T^{-3}, в зависимости от того, как определяются некоторые усредненные термодинамич. параметры. Полученные результаты используются для выяснения вопро

о том, какие особенности данных спектров должны сохраниться в случае трехмерных решеток.

Резюме авторов

9Б175. Межмолекулярные силы из оптических спектров примесей в молекулярных кристаллах. Zwanzig R. W. Intermolecular forces from optical spectra of impurities in molecular crystals. «Molec. Phys.», 1960, 3, № 4, 305—311 (англ.).—Описан метод получения сведений о влиянии электронного возбуждения на межмолекулярное взаимодействие. Для этого необходимо знать зависимость от т-ры спектров поглощения и излучения примесей в мол. кристаллах и особенно средние положения и ширину линий. Получена связь между этими параметрами и межмолекулярными силами с помощью ранее изложенной теории (Lax M. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 1752). Из резюме автора

9Б176. Концентрация вакансий в сплавах железо — хром. Криштал М. А. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 5, 720—726.—Приведены методы определения конц-ии вакансий в γ-состоянии в Fe и его сплавах с содержанием 0,85—5,72% Cr. Эти методы, основанные на измерении электросопротивления сплавов и внутреннего трения, дают сопоставимые результаты. Кроме того, показано, что в сплавах с увеличением содержания Cr возрастает энергия активации образования вакансий и уменьшается их конц-ия.

Резюме автора

9Б177. Влияние газов на несовершенства монокристаллов германия. Muraoka Hisashi. «Тосиба рэбю, Toshiba Rev.», 1960, 15, № 6, 580—584 (японск.; рез. англ.).—Монокристаллы Ge выращивали методом зонной плавки в атмосфере, содержавшей H_2O и NH_3. После интенсивного травления с помощью СР-4 обнаружены кольцевые и треугольные ямки травления. Каждая из этих ямок, возможно, связана со скоплением вакансий. Распределение этих специфич. ямок позволяет предполагать, что скопления вакансий образуются в период кристаллизации. Б. Туровский

9Б178. Изучение несовершенств структуры фтористого лития, вызванных облучением (тепловыми нейтронами). Lambert Marianne. Étude des imperfections de structure du fluorure de lithium irradié. (Neutrons thermiques). Rapp. CEA, 1959, № 1080, 81 p., ill. (франц.)

9Б179. Диффузия в линейной решетке. Plesner Igor W. Diffusion in a linear lattice. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 652—662 (англ.).—С целью вычисления коэф. диффузии (D) с учетом в гамильтониане системы членов, обязанных взаимодействию с соседями, рассмотрены атом изотопа и вакансия, помещенные в линейный кристалл из гармонич. осцилляторов. Обсуждены симметричный (две вакансии) и несимметричный (одна вакансия) случаи. Модель пригодна для диффузии изотопа, если его масса мало отличается от массы атомов решетки. Взаимодействие дефекта с атомами задается 6—12-потенциалом. Получено, что D зависит от четвертой степени частоты колебаний дефекта. Б. Бокштейн

9Б180. Диффузия лития в вольфрам. McCracken G. M., Love H. M. Diffusion of lithium through tungsten. «Phys. Rev. Letters», 1960, 5, № 5, 201—202 (англ.).—Измерены коэф. диффузия (D) Li^7 и Li^6 в W-фольгах толщиною $L = 0{,}030$ *мм* при 1000—1400° K. При высоких т-рах атомы Li диффундируют от одной поверхности фольги к другой, испаряются и ионизируют газ в камере масс-спектрометра. Ток I в масс-спектрометре связан с D ур-нием $I = ALD^{-1}b^2t^{-3/2} \times \exp(-L^2/4Dt)$, где A—начальная конц-ия Li, b—радиус покрытия Li, t — время отжига. Температурная зависимость D для Li^7 описывается ур-нием: $D = (82 \pm 40) \exp[-(2{,}42 \pm 0{,}05)\ эв/kT]$ *см²/сек*. Найденный D является объемным, а не поверхностным или граничным. Обнаружено, что $D_{Li^6}/D_{Li^7} = 1{,}07 \pm 0{,}2$, что хорошо согласуется с теоретич. значением $D_{Li^6}/D_{Li^7} = (M_{Li^7}/M_{Li^6})^{1/2} = 1{,}080$, полученным для диффузии по междоузлиям. И. Светлов

9Б181. Исследование диффузии в упорядочивающихся твердых растворах. Боровский И. Б., Ильин Н. И., Лосева Е. Л. «Тр. Ин-та металлургии. АН СССР», 1960, вып. 6, 77—80.—Исследовано влияние упорядочения на диффузионные процессы в сплавах системы CuAu при 383 и 500°. Распределение элементов в диффузионном слое исследовали рентгеноспектральным методом анализа хим. состава в микрообъеме на установке РСАШ-2, с разрешающей способностью ~1 μ. Установлено, что упорядоченные фазы Cu_3Au и CuAu образуются в диффузионном слое при т-ре ниже критической. Обнаружена параболич. зависимость ширины слоя фазы CuAu от времени отжига. Получены значения коэф. взаимной диффузии для упорядоченных фаз и твердых р-ров при т-ре выше и ниже критической. А. Бай

9Б182. Влияние добавок железа и никеля на самодиффузию в α-цирконии. Лященко В. С., Быков В. Н., Павлинов Л. В. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 5, 727—731.—Исследовали влияние добавок Fe и Ni (до 0,4 вес.%) на самодиффузию в α-Zr. Коэф. диффузии определены с использованием радиоактивного изотопа Zr^{95} при 650—830°. Результаты работы показывают, что легирование железом и никелем снижает коэф. самодиффузии в α-цирконии в 2—3 раза. Резюме авторов

9Б183. Диффузия антрацена-(9-C^{14}) в монокристаллах антрацена. Sherwood J. N., Thomson S. J. The diffusion of anthracene-9-C-14 in single crystals of anthracene. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 10, 1443—1451 (англ.).—Методом снятия слоев изучена диффузия молекул антрацена, меченных в положении 9 изотопом C^{14}, в монокристаллах антрацена при 150—190°. На графике зависимости $\lg J$ от x^2 (J — активность CO_2, x — конц-ия) наблюдается резкий перелом, свидетельствующий о двух диффузионных процессах с разными скоростями. Коэф. диффузии более медленного процесса описывается ур-нием $D = 6{,}5 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-42\,400 \pm 1200/RT]$. Предполагается, что диффузия C^{14} в антрацене идет по вакантному механизму. И. Светлов

9Б184. Распределение и электродиффузия олова в сплавах циркония. Рябова Г. Г., Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 2. М., Атомиздат, 1960, 115—127.—С применением радиоактивных изотопов Sn^{113} и Sn^{123}, Fe^{59} и Cr^{51} изучены распределение и электроперенос указанных элементов в Zr. Установлено, что в сплавах Zr с Sn имеет место дендритная ликвация, которая сохраняется и может усиливаться после горячей ковки и рекристаллизации. Высокотемпературная обработки сплавов приводит к равномерному распределению в них Sn. В диффузионном слое после охлаждения с высоких т-р наблюдается равномерное распределение Sn в сплавах Zr, а после диффузионного отжига в α-области Zr наблюдается распределение Sn по границам зерен. Показано, что Sn находится в Zr в ионизированном состоянии в виде анионов. На основании полученных данных сделана попытка объяснить влияние Sn на коррозионные свойства сплавов. Резюме авторов

9Б185. Пленки галогенидов одновалентной меди на кристаллах галогенидов щелочных металлов. Kraemer L. M. Cuprous halide films on alkali halide crystals. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 4, 991—993 (англ.).—Пленки галогенидов Cu создавались путем напыления и конденсации в вакууме при комнатной т-ре на подложки из кристаллов галогенидов щел. металлов. Пленки отжигались в течение 15 мин. при т-рах 60—150°. Оптич. спектры поглощения свидетель-

ствуют о том, что отжиг вызывает диффузию CuCl и CuBr в KCl и KBr, но не в KJ или NaCl, а также диффузию CuJ в RbJ, но не в KCl, KBr, KJ или NaCl. Механизм диффузии путем внедрения согласуется с данными, полученными для всех случаев, за исключением CuJ. Резюме автора

9Б186. Свойства и кристаллизация кремния. Kobayashi Teruo. «Тосиба рэбю, Toshiba Rev.», 1960, 15, № 6, 597—600 (японск.; рез. англ.).—Показано, что электрич. и физ. свойства монокристаллов кремния зависят от метода получения (вытягивание из расплава или бестигельная зонная плавка).

Из резюме автора

9Б187. Преломление и поглощение света некоторыми кристаллами и стеклами. Медведев Н. М. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.— Л., АН СССР, 1960, 318—324. Дискус., 343—344.—Путем выражения состава посредством атомных кол-в и применения ионно-атомных рефракций решается вопрос о зависимости оптич. свойств стекол и кристаллов от хим. состава. Результаты расчета показателя преломления для NaCl и KCl с точностью до нескольких сотых процента согласуются с опытом. Подобные же расчеты для CaF_2 в дальней УФ-области дали отклонение на 0,3—0,4%. Предполагается, что ион Ca^{2+} существенно увеличивает свою рефракцию, вступая в хим. соединение. Аналогичные расчеты выполнены для кварца. Приведены ф-лы зависимости коэф. поглощения от длины волны для NaCl, SiO_2 и кварцевого стекла.

А. Штейнберг

9Б188. Спектроскопическое исследование кристаллов при низких температурах. I—III. Tsujikawa Ikuji. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1959, 80, № 12, 1385—1393 (японск.)

9Б189. Исследования оптических свойств и экситонных спектров красной и оранжевой модификаций йодной ртути. Sieskind Manuel. Recherches sur les propriété optiques et les spectres excitóniques des variétés rouge et orangée de liodure mercurique. «Rev. optique», 1960, 39, № 6, 239—287 (франц.).—Проведено спектроскопич. исследование красной и оранжевой модификаций кристаллич. HgJ_2. Оранжевая модификация, метастабильная при комнатной т-ре, получена путем кристаллизации органич. р-ров. Структура и параметры этой модификации изучены с помощью электронной дифракции. Спектр поглощения красной HgJ_2 дихроичен. Край непрерывного спектра (соответствующий также началу собственной фотопроводимости) обыкновенного и необыкновенного лучей при 4° K находится соответственно при λ 5230 ± 50 и 5050 ± 50 A. С ростом т-ры он смещается в сторону более длинных волн. Начиная с т-ры жидкого азота, проявляются экситонные полосы, которые с понижением т-ры становятся более отчетливыми. Положение и ширина полос меняются с т-рой. Экситонный спектр необыкновенного луча существенным образом отличается от спектра обыкновенного луча. У оранжевой модификации также наблюдаются экситонные полосы при низких т-рах. У обеих модификаций были наблюдены при низких т-рах различные спектры люминесценции. Изучены также спектры отражения и определен показатель преломления n. По данным зависимости n от длины волны, а также по зависимости интенсивности отражения оценена сила осциллятора соответствующих переходов. И. Дыкман

9Б190. Инфракрасные спектры кристаллов. Szigeti B. The infra-red spectra of crystals. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A258, № 1294, 377—401 (англ.).—Систематически исследованы эффекты высших порядков в спектрах собственного ИК-поглощения кристаллов. Установлено, что в случае ионных кристаллов потенциал 3-го и 4-го порядка, дипольный момент 2-го и 3-го порядка, а также смешанные члены момента 2-го порядка и потенциала 3-го порядка вносят в выражения для ИК-спектра члены одного порядка. Уширение основной полосы главным образом обусловлено потенциалом 3-го порядка; боковые полосы могут быть обусловлены моментом 2-го порядка, а также потенциалом 3-го порядка и их смешанными членами. Хотя собственное ИК-поглощение кристаллов, подобных алмазу и германию, обусловлено только моментом 2-го порядка, выражения для ИК-поглощения этих кристаллов и выражения для поглощения ионных кристаллов в боковых полосах напоминают друг друга. Это сходство свидетельствует о том, что спектры всех ионных кристаллов должны иметь ряд вторичных максимумов.

Из резюме автора

9Б191. Комбинационное рассеяние света смешанных кристаллов щелочногалоидных солей. Стеханов А. И., Элиашберг М. Б. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 10, 2354—2355.—На основании исследования спектров комб. расс. 2-го порядка KBr и смешанных кристаллов KBr · KCl (с 20, 60 и 80% KCl). Сделан вывод, что в чистых кристаллах образование дефектов сопровождается появлением слабо связанных электронов, а в смешанных кристаллах преобладают дефекты без слабо связанных электронов. А. Штейнберг

9Б192. Длины волн инфракрасного поглощения LiH и LiD в твердом состоянии. Zimmerman W. B., Montgomery D. J. Infrared absorption wavelengths for solid LiH and LiD. «Phys. Rev.», 1960, 120, № 2, 405 (англ.).—При комнатной т-ре в области 12,5—25 μ получены ИК-спектры поглощения тонких пленок LiH и LiD. Главной особенностью этих спектров являются широкие, но четкие максимумы поглощения при 17,0 μ в случае LiH и при 22,4 μ в случае LiD. Наблюдающееся отношение длин волн 1,32 ± 0,02 хорошо согласуется с отношением квадратных корней из приведенных масс, равным 1,33. Это является подтверждением элементарной теории колебаний решетки Борна.

Резюме авторов

9Б193. Некоторые аспектры взаимодействия электромагнитных и упругих волн в твердых телах. Mathieu Jean-Paul Poulet Henri, Tramer Andre. Sur certains aspects des interactions entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques dans les solides. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 699—701 (франц.).—Представление о переменной электрич. поляризации кристалла, обусловленной колебаниями решетки, применено к объяснению комб. расс. света, рассеяния рентгеновских лучей, отражения и поглощения ИК-лучей кристаллами. Т. Ребане

9Б194. Исследование длинноволнового края собственного поглощения поликристаллических пленок CdS и ZnSe при низкой температуре. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С., Сафаров В. И. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 11, 2945—2949.—Пленки CdS и ZnSe получались сублимацией порошка или кристаллов на стеклянную или кварцевую подложку, разные участки которой имели разную т-ру. Толщина пленок 0,04—2 μ. Установлено, что в пленках, полученных при 500—600°, длинноволновый край поглощения при т-ре 77,3° K располагался для CdS при 4950 A, а для ZnSe при 4450 A. В пленках CdS в этой области наблюдались три сильных пика поглощения, а в пленках ZnSe два сильных и один очень слабый. В спектрах поглощения пленок, полученных при т-рах < 200° (холодные пленки), линейчатая структура отсутствует, а длинноволновый край поглощения заметно размыт. Электронографич. исследование участков пленок, полученных при различных т-рах, показало, что во всех случаях пленки CdS растут в гексагональные, а пленки ZnSe — в куб. модификации. Предполагается, что отсутствие дискретной структуры и сильное размытие края поглощения в холодных пленках обусловлено их чрезвычайной мелкокристалличностью. Прогрев этих пленок, приводящий к сильному укрупнению кристал-

ликов, вызывает появление линейчатой структуры поглощения.
А. Штейнберг

9Б195. **Линии поглощения Cr^{3+} в рубине.** Low W. Absorption lines of Cr^{3+} in ruby. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 4, 1162—1163 (англ.).—Исследован линейчатый спектр хрома в рубине. Обнаружены линии при 14 795, 14 950 и 15 178 *см*$^{-1}$. Эти линии отнесены к триплету $^2F_1$. Линия при 21 352 *см*$^{-1}$ отнесена к триплету $^2F_2$. Показано, что эти уровни получаются из уровней ^2G и ^2D соответственно со значительной примесью уровня ^2H.
Резюме автора

9Б196. **Предварительный анализ спектров иона U^{4+} в кристаллах.** Satten Robert A., Young Donald, Gruen Dieter M. Preliminary analysis of U^{4+} ion spectra in crystals. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 4, 1140—1151 (англ.).—Приводится анализ ряда особенностей спектров поглощения ионов U^{4+} в кристаллах. При комнатной т-ре, т-рах жидкого азота и жидкого гелия изучены спектры поглощения кристаллич. соединений Cs_2UCl_6, $[N(CH_3)_4]_2UCl_6$ и $[N(C_2H_5)_4]_2UCl_6$. Видимый спектр носит целиком колебательный характер. В массивных кристаллах чисто электронные переходы отсутствуют или очень слабы, что согласуется с моделью дипольных переходов в пределах оболочки $5f^2$ в равновесном положении, характеризуемом симметрией инверсии. Предполагается, что это первый обнаруженный случай практически чисто колебательного спектра солей редкоземельных элементов и актинидов. Слабые чисто электронные переходы оказываются чрезвычайно резкими, что свидетельствует о значительном экранировании в электронных состояниях $5f^n$. Сходство спектров трех изученных солей обусловлено тем, что кристаллич. поле в основном создают ближайшие соседние ионы Cl^-.
Из резюме авторов

9Б197. **Спектры поглощения и эффект Зеемана примесей меди и цинка в германии.** Fisher P., Fan H. Y. Absorption spectra and Zeeman effect of copper and zinc impurities in germanium. «Phys. Rev. Letters», 1960, 5, № 5, 195—197 (англ.).—Измерения спектров поглощения и зеемановского расщепления проводились при т-ре жидкого He. Использовались образцы Ge, соответствующим образом скомпенсированные примесью Sb. В спектре поглощения Zn^- обнаружены только две линии. Расстояние между этими линиями примерно в 4,6 раза больше соответствующего расстояния в случае других акцепторов. В случае Cu обнаружены линии, идентифицированные с линиями *B*, *C*, *D* и *G* в спектрах поглощения других примесей. Установлено, что в магнитном поле линия *D* расщепляется во всех случаях на две компоненты, причем величина расщепления пропорциональна напряженности магнитного поля. Линия *C* для Zn и Cu уширяется и смещается в сторону больших энергий. В более сильных магнитных полях она разрешается на две компоненты. Эффект Зеемана, наблюдавшийся на линиях *C* и *D*, подтверждает предположение о том, что возбужденные состояния Cu и Zn аналогичны соответствующим состояниям примесей 3-й группы периодической системы и что наблюдаемый эффект в основном связан с возбужденными состояниями. Отмечено, что линии поглощения примесей в Ge гораздо уже соответствующих линий примесей в Si.
А. Штейнберг

9Б198. **Локализованные ветви колебаний в кристаллах и детали спектра оптического поглощения.** Englman Robert. Localized moles in crystals and sharp details of the optical absorption spectra. «Philos. Mag.», 1960, 5, № 55, 691—695 (англ.).—Дано качеств. объяснение вида полосы поглощения (при 77° K), обусловленной наличием иона Cr в кристаллах MgO и Al_2O_3. Возникновение локальных ветвей колебаний объясняется различием масс примесных катионов и катионов основной решетки. Отмечается, что при поглощении света катионами основной решетки возможно возникновение локальных ветвей колебаний. Эксперим. данные указывают на наличие в кристалле типа каменной соли ветви T_{2g} локализованных колебаний.
И. Дыкман

9Б199. **Колебательная связь в возбужденном состоянии рубина $^4T_{2g}$.** Ford R. A., Hill O. F. Vibronic coupling in the $^4T_{2g}$ excited state of ruby. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 4, 493—496 (англ.).—При т-ре жидкого азота изучен спектр поглощения рубина (синтетич. кристалл корунда с примесью 0,05% Cr^{3+}) в области 5500 Å. При поляризации перпендикулярно оси C_3 обнаружена структура, которая определена как колебательная с частотами 216 и 178 *см*$^{-1}$. Эти частоты авторами связываются с частотами корунда 244 и 194 *см*$^{-1}$, возмущенными примесью Cr^{3+}. Наиболее длинноволновая полоса 16 760 *см*$^{-1}$ принята как 0—0-полоса. Полученный спектр интерпретируется как расщепление возбужденного состояния $^4T_{2g}$ в кристаллич. поле.
И. Дыкман

9Б200. **Экситонные, электронные и дырочные процессы в аммонийногалоидных кристаллофосфорах.** Лущик Ч. Б., Уйбо Л. Я. «Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР», 1960, № 12, 275—277.—На основании изучения литературных данных по спектрам поглощения и возбуждения щелочногалоидных кристаллов (ЩГК) и аммонийно-галоидных кристаллов (АГК) сделан вывод, что физ. явления, охватывающие в основном анионную подрешетку кристаллов, в ЩГК и АГК очень близки. Процессы, протекающие в катионной подрешетке кристаллов, в ЩГК и АГК существенно различны. Это рассматривается как эксперим. подтверждение того, что дырки движутся по анионной, а электроны по катионной подрешетке кристаллов.
А. Штейнберг

9Б201. **Структура частиц активированного свинцом силиката кальция и спектры его люминесценции.** Такаги К. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 9, 1401—1404, A95 (японск.; рез. англ.).—Наблюдались спектры люминесценции прокаленных смесей $CaCO_3$ и SiO_2 с небольшими кол-вами $Pb(NO_3)_2$. Смещение максимума спектрального распределения зависит от степени прокаливания; это явление связано с последовательными превращениями в массе в-ва: $2CaO \cdot SiO_2 \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \rightarrow CaO \cdot SiO_2$. Частицы образовавшегося таким образом в-ва состоят из нескольких концентрически расположенных слоев.
Резюме автора

9Б202. **Кристаллофосфоры на основе галоидных солей металлов второй группы.** Малышева А. Ф. «Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР», 1960, № 12, 111—124 (рез. англ.).—Исследованы спектры поглощения, возбуждения и излучения фосфоров на основе галоидных солей некоторых металлов 2-й группы периодической системы, активированных Pb и Tl. Максимумы полос поглощения (возбуждения) этих фосфоров сопоставлены с электронными переходами в свободных ионах Pb и Tl. Отмечено малое различие в структуре спектров поглощения изученных фосфоров и щелочногалоидных фосфоров с теми же активаторами. Из сопоставления спектров излучения Tl-фосфоров на основе галоидных солей металлов 1-й и 2-й групп периодической системы делается вывод о наличии в фосфорах 2-й группы центров люминесценции одного типа, а в фосфорах 1-й группы возможно существование центров двух типов. Это различие связывается с разной зарядностью катионов основной решетки в этих фосфорах. Рассмотрены спектры поглощения чистых галоидных солей металлов 1-й и 2-й групп.
Р. А.

9Б203. **Механизм окрашивания галогенидов щелочных металлов при низких температурах.** Klick Clifford C. Mechanism for coloration of alkali halides at low temperatures. «Phys. Rev.», 1960, 120, № 3 760—762 (англ.).—Предложен механизм низкотемпера-

турного окрашивания галогенидов щел. металлов, заключающийся в том, что двукратная ионизация галоидного иона или однократная ионизация двух смежных галоидных ионов приводит к образованию незаряженной галоидной молекулы, которая занимает два смежных галоидных узла решетки. Если молекула локализуется в одном из этих узлов путем перехода ближайшего галоидного иона в другой узел, то при этом возникают вакансия и внедренный атом. Захват электрона любым из этих несовершенств приводит к образованию *F*-центра и *H*-центра. Резюме автора

9Б204. **Влияние температуры на две серии полос спектра зеленой флуоресценции чистого сернистого кадмия при низкой температуре.** Банси-Грийо М., Гросс Е. Ф., Грийо Э., Разбирин Б. С. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 4, 542—544.—При 4—77° К исследована люминесценция различных кристаллов CdS. Обнаружено, что в случае кристаллов, у которых при 4° К наблюдается только 2-я серия полос (19 310—300 *р см*$^{-1}$), интенсивность этих полос при нагревании падает, и при этом появляются полосы 1-й серии (19 450—300 *п см*$^{-1}$), которые с ростом т-ры становятся более интенсивными. При 77° К полосы 2-й серии совершенно исчезают. Если спектр зеленой люминесценции кристалла при 4° К состоит только из полос 1-й серии, то нагревание образца до 77° К не приводит к появлению полос 2-й серии, а интенсивность полос 1-й серии существенно не меняется. Если при 4° К присутствуют одновременно обе серии, то с ростом т-ры при 77° К остается только 1-я серия. Подобное же перераспределение интенсивностей наблюдалось при наложении электрич. поля и погружении кристалла в жидкий Не. А. Штейнберг

9Б205. **Влияние температуры на затухание фосфоресценции борных люминофоров.** Халуповский М. Д. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 4, 525—527.—Рассмотрено влияние т-ры на закон затухания отдельных участков спектров люминесценции борных люминофоров. Активаторами служили фталевая, салициловая, сульфосалициловая и галловая к-ты, фталевый ангидрид, фталимид, фенантрен, флуоресцеин, уранин. В случае борно-фталевого фосфора все участки спектра фосфоресценции затухают одинаково. Скорость затухания фосфоресценции борно-флуоресцеинового фосфора зависит при комнатной т-ре от длины волны; когда т-ра достигает 30—40°, скорость затухания становится примерно одинаковой для различных участков спектра. Закон затухания каждого спектрального участка люминесценции борно-фенантренового люминофора может быть аппроксимирован экспонентой, однако декременты затухания различных участков оказываются различными. А. Штейнберг

9Б206. **Изучение разгорания люминесценции цинксульфидных фосфоров в области температурного тушения.** Суворова Л. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 5, 124—130.—Подробно исследованы процессы разгорания и затухания люминесценции в области температурного тушения для кристаллофосфоров ZnS(Cu) (Cu 10^{-4} *г/г*), ZnS(Cu, Fe) (Cu 5 · 10^{-5} *г/г*, Fe 2 · 10^{-6} *г/г*) и ZnS(Cu) (ФКП-03k). Изучено влияние интенсивности возбуждающего света на процессы разгорания люминесценции. Предложена ф-ла для описания разгорания люминесценции в области температурного тушения, хорошо согласующаяся с результатами экспериментов. Из резюме автора

9Б207. **Спектроскопия примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах, активированных благородными ионами.** Лущик Н. Е., Зазубович С. Г. «Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР», 1960, № 12, 267—270.—Детально исследованы спектральные характеристики монокристаллов KCl и KBr, активированных Cu, Ag и Au. На основании сравнения характеристик примесных центров в кристаллах и свободных ионов благородных металлов сделан вывод, что центрами люминесценции в кристаллах являются ионы Cu$^+$, Ag$^+$ и Au$^+$, взаимодействующие с ближайшим окружением кристаллич. решетки. При поглощении и излучении света центрами меняется электронное состояние ионов благородных металлов и их взаимодействие с кристаллом. Основные полосы активаторного поглощения соответствуют электронным переходам $nd^{10} \to nd^9(n+1)p$. А. Штейнберг

9Б208. **О роли дислокаций и границ блоков в люминесценции щелочно-галоидных кристаллофосфоров.** Гиндина Р. И. «Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР», 1960, № 12, 271—274.—Исследованы рассеяние света и люминесценция монокристаллич. фосфоров: NaCl(Pb), KCl(Ag), KCl(Cu), KBr(Au), KJ(Tl), NaCl(Pb, Mn). При пластич. деформации сжатием кристаллов KCl(Tl), KBr(Tl), KJ(Tl), KBr(In), приводящей к возрастанию числа дислокаций на несколько порядков, активаторная абсорбция кристаллов почти не изменяется. Это объяснено отсутствием связи активатора, ответственного за поглощение, с дислокациями. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что основными центрами люминесценции и активаторными центрами захвата электронов в щелочногалоидных кристаллах являются ионы активатора, расположенные в объемных узлах кристаллич. решетки. А. Штейнберг

9Б209. **О валентности активатора марганца в кристаллофосфорах.** Осико В. В., Максимова Г. В. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 4, 478—481.—В большом числе кристаллофосфоров химико-аналитич. методом изучалось валентное состояние активатора Mn. Определялась средняя валентность Mn в системе люминофора. Предполагается, что валентность Mn определяется совокупностью кристаллохим. и физ.-хим. факторов, а также свойствами соединения, в виде которого вводится Mn, и фазовым составом системы. При этом влияет также степень отклонения системы люминофора от состояния термодинамич. равновесия. А. Штейнберг

9Б210. **Неизотермическая релаксация спектров люминесценции рентгенизованных кристаллов KCl, активированных ионами Tl$^+$, In$^+$, Ag$^+$, Cu$^+$.** Витол И. К. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 4, 535—538.—Приведены результаты исследования спектров термолюминесценции кристаллов KCl, содержащих ионы Tl$^+$, In$^+$, Cu$^+$, Ag$^+$, Pb^{2+} и Sn^{2+}. Полученные данные свидетельствуют о том, что при освобождении электронов с уровней захвата одного и того же типа в спектрах кристаллов, содержащих различные ионы активатора, наблюдаются полосы излучения, соответствующие электронным переходам в ионах активатора. Этим строго доказывается пространственное разделение мест локализации электронов и мест, где происходит акт излучения, т. е. рекомбинационный характер фосфоресценции кристаллов галогенидов щел. металлов. А. Штейнберг

9Б211. **Структура *F*-полосы в бромиде цезия.** Rabin Herbert, Schulman James H. *F*-band structure in cesium bromide. «Phys. Rev. Letters», 19[...] 4, № 6, 280—282 (англ.).—Исследовали *F*-полосу оптич. поглощения в кристаллах CsBr при комнатной т-ре и т-ре жидкого Не. При комнатной т-ре спектры поглощения CsBr подобны спектрам поглощения *F*-центров в кристаллах галогенидов щел. металлов типа NaCl. При гелиевых т-рах в CsBr появляется субструктура *F*-полосы, связанная, по мнению авторов, с возбужденным состоянием *F*-центров, что отличается от поведения *F*-полосы в кристаллах галогенидов щел. металлов типа NaCl. Р. Сур[...]

9Б212. ***F*-центры в смешанных кристаллах NaCl и KCl.** Burgers W. G. *F*-centra in mengkristallen van NaCl en KCl. «Verslag. Koninkl. nederl. akad. wet. Af[...]

natuurkunde», 1960, 69, № 7, 108—113 (гол.).—Обзор. Библ. 12 назв.

9Б213. Создание F-центров в кристалле KJ — Tl ультрафиолетовой радиацией. Лийдья Г. Г., Яэк И. В. «Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР», 1960, № 12, 281—284.—Подробно изучены процессы создания F-центров в монокристаллич. слоях фосфора KJ(Tl). Установлено, что в зависимости от энергии возбуждения наблюдаются 3 различных механизма аккумуляции световой энергии: электронно-дырочный, экситонный и «делокализованный» (РЖХим, 1960, № 9, 33849). Все они приводят к образованию F-центров. Исследована также люминесценция KJ(Tl) во время возбуждения. Стационарное свечение состоит из двух компонент: «быстрой» (время разгорания менее 1 сек.) и «рекомбинационной» (время разгорания порядка 1 мин.). При возбуждении в области основного поглощения наблюдается внешнее температурное тушение: рекомбинационная часть тушится при 260—370° К, то есть значительно раньше, чем наступает внутреннее тушение. А. Штейнберг

9Б214. Механизмы фосфоресценции. I. Метод исследования и общий анализ. II. Описание фосфорометра. III. Метод анализа. IV. Скорости затухания спектров свечения рубина, уранового стекла и активированного марганцем сульфида цинка. Billington C. Phosphorescence mechanisms. I. Approach and general analysis. II. Description of phosphorometer. III. Method of analysis. IV. Decay rate spectra of ruby, uranium glass, and Mn-activated zinc sulfide .«Phys. Rev.», 1960, 120, № 3, 697—701; 702—707; 708—709; 710—714 (англ.).—*I.* Описан метод изучения механизмов затухания свечения фосфоров. Если фосфор возбуждается излучением, интенсивность которого модулируется менее чем на 10%, то интенсивность испускаемого излучения содержит незначительную гармонич. составляющую. Количеств. сравнение этих двух модулированных сигналов, проводимое с достаточной точностью и в достаточно широком интервале, позволяет качественно выделять отдельные основные механизмы и проводить их количеств. анализ. В частности, таким путем удается с полной достоверностью различать мономолекулярные и бимолекулярные процессы.

II. Фосфорометр предназначен для возбуждения фосфора УФ-излучением, интенсивность которого синусоидально модулирована, для измерения частоты модуляции, для оценки интенсивностей возбуждения и излучения и получения из их модулированных компонент соответствующих коэф. затухания.

III. Описан метод обработки эксперим. данных для случая, когда фосфоресценция распределена между рядом конкурирующих компонент с различными скоростями затухания.

IV. С помощью фосфорометра изучены рубин, урановое стекло и ZnS(Mn); исследования проводились при различных т-рах и различных средних интенсивностях возбуждения. По мнению автора, часть механизмов фосфоресценции, действующих в кристаллах ZnS(Mn), включает рекомбинацию. Из резюме автора

9Б215. Экспериментальная методика исследования температурной зависимости рентгеновских спектров поглощения порошкообразных веществ. Старый И. Б., Бриль М. Н. «Научн. зап. физ.-матем. фак. Одесск. гос. пед. ин-т», 1958, 22, № 1, 87.—Для возможности изучения температурных зависимостей при высоких т-рах (> 200°) предложена методика изготовления поглотителей на основе асбеста. В. Штерн

9Б216. К вопросу о природе асимметрии $K_{\alpha_{1,2}}$-линий рентгеновского спектра. Котляр Б. И. «Научн. зап. физ.-матем. фак. Одесск. гос. пед. ин-т», 1958, 22, № 1, 77—80.—Высказаны некоторые соображения о возможности использования асимметрии рентгеновских K_α -линий для суждения о кристаллохим. структуре твердых тел. В. Штерн

9Б217. Электропроводность буры. Jelenić I., Lovreček B., Maričić S., Veksli Z. Electrical conductivity of borax. «Croat. chem. acta», 1960, 32, № 2, 111—113 (англ.; рез. сербо-хорв.)

9Б218. Электрические свойства Ag_2Te. Gottlieb G. E., Kane W. M., Walsh J. F., Wood C. Electrical properties of Ag_2Te. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 15, № 1-2, 183—185 (англ.)

9Б219. Электропроводность окиси магния. Schmalzried Hermann. Electrical conduction in magnesium oxide. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 940 (англ.).—Для проверки типа проводимости в монокристалле MgO измерена э. д. с. элемента Pt | Fe, FeO | MgO | Ni, NiO | Pt. Монокристаллы MgO имели форму диска и содержали 8, 100 и 1300 ч. Fe на 1 млн. При 1100° э. д. с. каждого из трех элементов составляла 0,285 ± 0,01 *в*. Сравнение результатов с данными других авторов показывает, что при 1100° MgO свойственна в основном ионная, а не электронная проводимость. Соотношение между ионной и электронной проводимостью изменяется в зависимости от величины хим. потенциала неметаллич. компонентов. В. Миркин

9Б220. Замечания к письму д-ра Шмальцрида. Mitoff S. P. Comments on Dr. Schmalzried's letter. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 941 (англ.).—В согласии с предыдущей статьей (реф. 9Б219) автор считает проводимость MgO преимущественно ионной. Однако по полученным им данным ~17% тока переносится электронами. Д. Белащенко

9Б221. Переполяризационные свойства тетраметиламмонийтрихлоромеркуроата. Fatuzzo E. Switching properties of tetramethylammonium-trichloro-mercurate «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 5, 797—799 (англ.).—Измерена зависимость времени переполяризации τ_s от приложенного электрич. поля E и т-ры на монокристаллич. образцах тетраметиламмонийтрихлоромеркуроата. Обнаружено, что для всех т-р выполняется соотношение $\tau_s = kE^{-n}$, где k — постоянная, а n — число, величина которого падает от 7 при комнатной т-ре до 3 при 200°. Г. Степанов

9Б222. Рентгенографическое исследование и электрические свойства $Ba_xSr_{(1-x)}MoO_3$ Brixner L. H. X-ray study and electrical properties of the system $Ba_xSr_{(1-x)}MoO_3$. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 3—4, 225—230 (англ.).—$BaMoO_3$ и $SrMoO_3$ обладают неограниченной растворимостью друг в друге и образуют твердый р-р типа $Ba_xSr_{(1-x)}MoO_3$ (I). При изменении x от 1 до 0 параметр решетки I линейно уменьшался от 4,0404 до 3,9751 Å. Уд. электросопротивление ϱ при этом увеличивается от 53 до 78,2 *μом см*. ϱ увеличивается с возрастанием т-ры, что свидетельствует о металлич. проводимости I. Исследования термо-э. д. с. и теплопроводности I также подтвердили предположение о металлич. характере I. И. Левтонов

9Б223. К теории диэлектрических свойств галогенидов щелочных металлов. Havinga E. E. Contribution to the theory of the dielectric properties of the alkali halides. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 4, 1193—1198 (англ.).—Выведены некоторые соотношения между диэлектрич. свойствами гранецентр. куб. ионных кристаллов на основе оболочечной модели. Эти соотношения, не содержащие констант, характерных для модели, хорошо согласуются с наблюдаемыми.
Из резюме авторов

9Б224. Электропроводность и фотопроводимость слоев окиси свинца, обработанных серой, селеном и теллуром. Коноров П. П., Соколов А. Н. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 9, 2240—2242.—Описаны технология напыления слоев PbO и два способа обработки их парами серы, селена и теллура. Обработанные па-

рами слои PbO подвергались прогреву на воздухе до 250° и быстрому охлаждению. Зависимость электропроводности от т-ры и спектральное распределение фотопроводимости слоев показали, что фотопроводимость в ИК-области спектра имеет примесный характер и связана с внедрением атомов S и Se в решетку PbO. Большие размеры атомов Te препятствуют их внедрению в решетку PbO и практически не создают ИК-чувствительности. М. Эстрин

9Б225. **Зависимость явлений дипольной релаксации от температуры.** Le Montagner S. Phénomènes de relaxation dipolaire en fonction de la température, «J. phys. et radium», 1960, 21, № 7, 609—614 (франц.; рез. англ.).—Исследованы ур-ния Дебая для дипольной релаксации, причем в качестве независимой переменной выбрана т-ра (T), а не частота (ω), что позволяет существенно упростить эксперимент. Теоретически предсказана форма кривых $\varepsilon(T)$ (ε — диэлектрич. постоянная) при постоянной ω; рассмотрено поведение действительной и мнимой частей ε. Показано, что на кривых может возникать максимум, положение которого зависит от ω. Полученные кривые заметно отличаются от классич. $\varepsilon(\omega)$, особенно в областях, где $\partial\varepsilon_s/\partial T < 0$ (ε_s — статич. ε при $\omega = 0$), т. е. вблизи фазового перехода. Приведено сравнение с экспериментом для аммониевых квасцов (алюминиевых и железных). Б. Бокштейн

9Б226. **Диэлектрические свойства керамики на основе смешанных титанатов и цирконатов свинца при низких частотах.** Gerson Robert. Dielectric properties of lead titanate zirconate ceramics at very low frequencies. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 9, 1615—1617 (англ.).—Исследованы диэлектрич. свойства $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ (I) и I с добавкой 1% Nb при 25—140° и частотах $f = 0,1$—10 *гц*. При изменении f диэлектрич. постоянная $\varepsilon/\varepsilon_0$ и коэф. затухания R керамики I с добавкой 1% Nb слабо изменяются при 28 и 100°, однако при 140° с уменьшением f значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ и R возрастают. Для I изменение свойств с уменьшением f обнаруживается уже при комнатных т-рах и весьма сильно выражено при 100°. Эти явления, по-видимому, объясняются аномальной проводимостью, а не сегнетоэлектрич. поляризацией. При исследованных т-рах и частотах обнаружена линейная связь между действительной и мнимой компонентами диэлектрич. постоянной. И. Левтонов

9Б227. **Метод расчета внутренних электрических полей в сложных дипольных структурах и его применение к $CaTiO_3$.** Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Иванова В. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 10, 1191—1194

9Б228. **Внутренние поля, действующие в некоторых сегнето- и антисегнетоэлектрических модельных структурах на основе $BaTiO_3$.** Крайник Н. Н. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 10, 1187—1190

9Б229. **Исследование возможности управления электропроводностью сегнетоэлектрического метаниобата свинца путем введения малых добавок.** Гуревич В. М., Рез И. С. «Изв. АН СССР, Сер. физ.», 1960, 24, № 10, 1259—1260.—При 100—500° определяли влияние вводимых примесей Li^+, K^+ и La^{3+} на температурную зависимость электропроводности чистого $PbNb_2O_6$ с т-рой Кюри ~560—580°. Г. Степанов

9Б230. **О сегнетоэлектрических свойствах $NaNO_2$.** Сонин А. С., Желудев И. С., Добржанский Г. Ф. «Изв. АН СССР, Сер. физ.», 1960, 24, № 10, 1209—1212.—При 0—200° исследовали температурную зависимость диэлектрич. проницаемости ε и вид петель гистерезиса для монокристаллич. образцов $NaNO_2$. Измерение ε производили при 500 *кгц* по осям a, b и c кристалла. Найдено, что при т-ре фазового перехода (165°) ε_a, ε_b и ε_c имеют резкие максимумы и достигают величин 13, 7 и 600 соответственно. Петли гистерезиса исследовали при 50 *гц* с помощью схемы, предусматривающей компенсацию проводимости. Обнаружено, что петли гистерезиса появляются лишь при т-рах > 120°. Рассчитанные по петлям гистерезиса температурные зависимости спонтанной поляризации P_s и коэрцитивной силы E_k показывают резкое уменьшение P_s и E_k при приближении к точке Кюри и указывают на большую электрич. жесткость $NaNO_2$ в интервале 0—147°. Г. Степанов

9Б231. **Парамагнитный резонанс в твердых веществах.** Vrehen Q. H. F., Volger J. Paramagnetische resonantie in de vaste stof. «Nederl. tijdschr. natuurkunde», 1960, 26, № 10, 289—304 (гол.).—Обзор. Библ. 19 назв.

9Б232. **Парамагнитный и оптический спектры иттербия в кубическом поле фторида кальция.** Low W. Paramagnetic and optical spectra of ytterbium in the cubic field of calcium fluoride. «Phys. Rev.», 1960, 11[illegible], № 6, 1608—1609 (англ.).—Основное состояние иона Yb^{3+} ($^2F_{7/2}$) расщепляется в куб. поле на дублеты симметрии Γ_6 и Γ_7 и квартет Γ_8. Вычисленный g-фактор дублета Γ_7 изотропен и равен 24/7. Измерения спектра парамагнитного резонанса ионов Yb^{3+} в CaF_2 проведены на волне 3 *см* при т-ре 20° K. Наблюденный спектр описан гамильтонианом $g\beta H \cdot S + AI \cdot S$ с константами $g = 3,426$, $S = 1/2$, $A^{171} = 886,5 \cdot 10^{-4}$, $A^{173} = 243,2 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$, $I^{171} = 1/2$, $I^{173} = 5/2$; отношение моментов ядер равно $\mu^{173}/\mu^{171} = 1,374$. Судя по g-факторам, нижним является дублет Γ_7. Оптич. спектр поглощения состоит из линий 9774, 9770 и 9763 A, а также более широких полос 9080 и 12730 A. Оптич. линии обусловлены переходами между штарковскими подуровнями $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$; последний уровень лежит выше нижнего на 10 300 *см*$^{-1}$. К. Вален[illegible]

9Б233. **Изучение поликристаллического NH_4ClO_4 методом ядерного магнитного резонанса.** Ibers James A. Nuclear magnetic resonance study of polycrystalline NH_4ClO_4. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1448—1449 (англ.).—Для интерпретации результатов по дифракции нейтронов из NH_4ClO_4 пришлось допустить, что группы NH_4 при комнатной т-ре находятся в свободном вращении вокруг произвольных осей. Для изучения движения групп NH_4 применен метод протонного резонанса. Второй момент протонных линий оказался равным 1,27 и 1,18 $э^2$ при 70 и 298° K соответственно, тогда как для находящихся в покое групп NH_4 теоретически 2-й момент должен быть равен ~40 $э^2$. Определены также значения T_1 для протонов, равные 0,0059, 0,083, 0,143 и 0,154 сек. при 77, 102, 11[illegible], 147 и 298° K. Судя по температурным изменениям второго момента и T_1, вращение групп NH_4 происходит с преодолением барьера 2,0 *ккал*. Полученные данные сравниваются с результатами измерений в NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J. К. Вален[illegible]

9Б234. **Резонансное поглощение в твердом циклогексане.** Rasmussen Robert A. Resonance absorption in solid cyclohexane. «J. Acoust. Soc. America», 1960, 32, № 6, 774—775 (англ.).—Вследствие взаимодействия между акустич. колебаниями мол. кристалла и внутренними колебаниями молекул возможно дополнительное большое поглощение ультразвука. Измерения этого поглощения произведены на частотах 3—8 *Мгц* на монокристаллах циклогексана длиной 6 [illegible] диам. 10 *см*. Ультразвук направлялся импульсами длительностью 10 *µсек*. Скорость звука оказалась равной $1,86 \cdot 10^5$ *см/сек*. Поглощение довольно быстро возрастает с частотой ультразвука; скорость роста совпадает с предсказываемой теорией. К. Вален[illegible]

9Б235. **Ядерный магнитный резонанс в литии и разбавленных литий-магниевых сплавах.** Hughes D. G. Nuclear magnetic resonance in lithium and dilute lithium-magnesium alloys. «Philos. Mag.», 1960, 5, № 5[illegible], 467—471 (англ.).—Измерены найтовский сдвиг (отн[illegible]

сительно линии Li^7 в водн. р-ре LiCl) и ширина ΔH резонансной линии ядер Li^7 в металлич. Li и в сплавах Li—Mg при конц-иях Mg < 10 ат.%. Измерения найтовского сдвига проведены в поле 6750 *э* при т-ре 75°; он линейно убывает по мере увеличения конц-ии Mg в сплаве. Ширина линии в твердой решетке в чистом Li составляет 6,2 *э* и в сплаве с 10 ат.% Mg 5,9 *э*; эта ширина обусловлена дипольными взаимодействиями; квадрупольное уширение отсутствует. При нагревании возбуждается самодиффузия атомов, и линия скачком сужается; судя по т-ре перехода, энергия активации диффузии в чистом Li равна 13,1 *ккал/моль*, а в сплаве с 10 ат.% Mg 14,5 *ккал/моль;* как видно, упаковка атомов в сплаве более плотная, чем в чистом Li.

К. Валиев

9Б236. **Об измерении T_1 методом спинового эхо.** Csaki Attila, Bene Georges. Une méthode de mesure de T_1 par échos de spin. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 2, 228—229 (франц.).—Методики стимулированных спиновых эхо для измерения T_1 предусматривают посылку на образец пар импульсов 180°, 90°, с промежутками времени между парами больше T_1. Если T_1 велико (~20 сек.), указанные методики требуют стабильности частоты генератора и напряженности постоянного поля. Авторы предложили последовательность импульсов, позволяющую записать кривую намагничивания $M(t)$ в течение времени порядка T_1: тройки импульсов 90°, 180°, 90° посылаются с промежутками времени τ_2 после 1-го 180° импульса; интервалы времени в пределах одной тройки равны $2\tau_1$, причем удовлетворяется условие $T_1 > \tau_2 \gg 2\tau_1$. По огибающей сигналов эхо на экране осциллографа с линейной разверткой можно определить T_1.

К. Валиев

9Б237. **Ядерный магнитный резонанс в парамагнитном FeF_2.** Stout J. W., Shulman R. G. Nuclear magnetic resonance in paramagnetic FeF_2. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1136—1141 (англ.).—Ранее (РЖХим, 1958, № 19, 63476; № 23, 76370) был изучен резонанс на ядрах F^{19} в MnF_2; особенности резонанса были объяснены возникновением сверхтонкого взаимодействия ядер F^{19} и магнитных электронов ионов Mn^{2+} в результате электронного перехода Mn → F. Фторид FeF_2 изоморфен с MnF_2. Резонансная линия F^{19} смещена от положения линии F^{19} в диамагнетике: $h\nu = g_N \beta_N H(1+\alpha)$; смещение α составляет $(3—7)\cdot 10^{-2}$ и зависит от т-ры и ориентации крисгалла в магнитном поле. Измерения проведены на частоте 60 *Мгц*. Линия имеет лоренцову форму; при 300° K $T_2 \approx 10^{-6}$ сек. По наблюденным значениям α вычислены постоянные сверхтонкого взаимодействия спина F^{19} с магнитным электроном Fe^{2+}, а также степень электронного перехода: на ионе F^- присутствует 0,46% неспаренного 2*s*-электрона от каждого из ближайших ионов Fe^{2+}. К. Валиев

9Б238. **Косвенное обменное взаимодействие под прямым углом.** Casselman T. N., Keffer F. Right-angled superexchange. «Phys. Rev. Letters», 1960, 4, № 10, 498—500 (англ.).—Общепринятая модель косвенного обменного взаимодействия (КОВ) основана на использовании гантелеобразных p_σ-орбит аниона, которые обеспечивают связь катионов, расположенных вдоль прямой линии по обе стороны от аниона. Расчет КОВ с использованием p_π-орбит показывает, что величина КОВ имеет такой же порядок, что и при использовании p_σ-орбит, но катионы расположены при этом под прямыми углами относительно аниона. При этом оказывается возможным объяснить участие в КОВ большого числа ближайших соседей, что необходимо для обоснования наблюдаемого значения т-ры Неэля. Причиной появления нового типа КОВ является очень большое перекрытие p_π-орбит аниона с (xy)-орбитами катиона.

А. Бердышев

9Б239. **Нейтронографическое исследование Ti_2O_3.** Shirane G., Pickart S. J., Newnham R. Neutron-diffraction study of Ti_2O_3. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 13, № 1-2, 166—168 (англ.).—Проведено нейтронографич. исследование магнитной структуры Ti_2O_3 (структура типа корунда) на порошках и монокристалле. Не обнаружено никакого магнитного упорядочения в интервале т-р от комнатной до 4,2° K. Полученные нейтронограммы интерпретировались с хорошей степенью точности ядерным рассеянием ромбоэдрич. Ti_2O_3 с параметрами, определяющими положение атомов Ti и O, равными $u = 0{,}345$ и $x = 0{,}565$ соответственно. Максим. величина магнитного момента атомов Ti в предположении наличия антиферромагнитного упорядочения оценена в 0,5 μ_B из порошковых и в 0,3 μ_B из монокристальных данных. Наличие аномалий на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости объясняется гипотезой об упорядочении валентных электронов по связям, что приводит к малому магнитному моменту атомов Ti.

Р. Озеров

9Б240. **Нейтронографическое исследование антиферромагнетизма CrF_2 и $CrCl_2$.** Cable J. W., Wilkinson M. K., Wollan E. O. Neutron diffraction studies of antiferromagnetism in CrF_2 and $CrCl_2$. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 950—955 (англ.).—На порошках CrF_2 (I) и $CrCl_2$ (II) проведено нейтронографич. исследование их магнитной структуры при т-ре от комнатной до 4,2° K. Искажения атомной структуры (отклонения от структуры типа рутила) исследованы рентгенографически ранее (РЖХим, 1958, № 6, 16858). Установлено наличие антиферромагнетизма с т-рой Неэля, равной 53° K. Анализ интенсивности магнитных рефлексов показал, что магнитная и атомная элементарные ячейки (ЭЯ) совпадают друг с другом, причем магнитные моменты (ММ) атомов Cr в центре ЭЯ ориентированы антипараллельно ММ в углах; направление ММ, по-видимому, совпадает с наиболее длинной связью Cr — F (хотя лучшее совпадение получалось для направления с углом 32° с осью *c'* в плоскости (010)). Установлено наличие антиферромагнетизма с т-рой Неэля, равной 20° K. Нет такого простого соответствия между магнитной и атомной ЭЯ: $a_M = a_A$ $b_M = 2b_A$, $c_M = 2c_A$. Магнитная структура более сложна. И в этом случае направление ММ совпадает с направлением наиболее длинной связи Cr — Cl. Из диффузного парамагнитного фона нейтронограмм, полученных при комнатной т-ре, после вычета теплового и изотропного некогерентного фона выведен форм-фактор магнитного рассеяния иона Cr^{2+} (со скомпенсированным орбитальным моментом). Сравнение с форм-фактором Mn^{2+} показывает, что в случае Cr^{2+} спад кривой идет быстрее, из чего делается заключение о несколько большем эффективном радиусе 3*d*-оболочки ионов Cr по сравнению с Mn. Полагается, что электронная структура ионов Cr^{2+} описывается ф-лой $(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})^3(d_{z^2})^1$, с орбитой d_{z^2}, осуществляющей связь в направлении наиболее длинной связи Cr—F(Cl).

Р. Озеров

9Б241. **Получение монокристаллов сегнетоэлектриков из расплавов.** Крамаров О. П. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 10, 1251—1254.—Дано описание универсальной печи, с помощью которой можно выращивать монокристаллы методом зонной рекристаллизации (РЖХим, 1959, № 19, 67184) и методом Вернейля. По методу Вернейля на печь крепится механизм подачи порошка и помещается свеча с затравкой или без нее. Для более равномерной подачи применялись порошки с размером зерна 20—30 *мк*. Предварительная работа над установкой проводилась зонной плавкой твердых р-ров $BaTiO_3$ + 5% $SrTiO_3$ и плавкой порошка $BaTiO_3$. В образцах, прошедших зонную плавку, присутствовали монокристальные блоки и почти не было газовых пор. Образцы, полученные по мето-

ду Вернейля без затравки, имели крупнокристаллич. структуру. В. Возженников

9Б242. Применение метода интерферометрии в белом поляризованном свете к изучению роста кристаллов. Follenius M. Application d'une méthode interférométrique en lumière blanche polarisée à l'étude de la croissance cristalline. «Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1959, 82, № 10—12, 343—360 (франц.).—Процессы кристаллизации и декристаллизации в водн. р-рах изучены с помощью наблюдения изменений конц-ии маточного р-ра вблизи растущего кристалла. Распределение конц-ий в р-ре определялось по изохроматич. полосам, возникающим при интерференции в белом поляризованном свете и соответствующим местам равных показателей преломления р-ра. На примере $NaClO_3$ изучена зависимость скорости роста и коэф. скорости от величины пересыщения р-ра и кол-ва примеси Na_2SO_4 в нем; установлена логарифмич. зависимость коэф. скорости от пересыщения. Проведено сравнение распределений конц-ий в р-ре при дендритном и «регулярном» росте. Опыты показали, что при регулярном росте тепловой эффект вблизи вершин кристалла пренебрежимо мал. Изучением распределения изохроматич. полос при дендритном росте установлено, что его направление (дендритная ось) определяется скоростями роста плоских поверхностей, охраняющих дендрит. Н. Глики

9Б243. Получение монокристаллов железа по методу зонной плавки. Hillmann Hans, Mager Albrecht. Erzeugung von Eiseneinkristallen durch das Zonenschmelzverfahren. «Z. Metallkunde», 1960, 51, № 11, 663—666 (нем.; рез. англ.).—Доклад на собрании Немецкого общества по металловедению в июне 1960 г. в Вене. Э. Г.

9Б244. Синтез алмазов. Mellor D. P. Synthesis of diamond. «Proc. Roy. Austral. Chem. Inst.», 1960, 27, № 5, 208—215 (англ.).—Лекция, прочитанная для учителей-химиков в Университете (Новый Южный Уэльс, Австралия) 11 января 1960 г. Э. Г.

9Б245. Эпитаксический рост монокристаллов германия из пара в процессе замкнутого цикла. Marinace J. C. Epitaxial vapor growth of Ge single crystals in a closed-cycle process. «IBM J. Res. and Developm.», 1960, 4, № 3, 248—255 (англ.).—Детально описан процесс «закрытой трубки» для получения ориентированных осадков чистого Ge и указано, как он должен быть изменен при выращивании осадков, загрязненных желательными примесями. Германий переносится в вакууме или инертном газе от высокотемпературного источника чистого Ge к низкотемпературной области (подкладке). Осаждение Ge осуществляется в результате р-ции диспропорционирования J_{12} с Ge. Продукты р-ции циркулируют циклически. Кроме источника чистого Ge, могут быть использованы 2 или больше источников примеси, действующих одновременно или порознь. Скорость переноса зависит от обеих т-р, скорости циркуляции и от давления J_2. Показано, что кристаллич. структура зародыша определяет структуру осадка; наибольшей и равномерной скоростью роста обладают направления <110> и <211>, медленной — <100> и <111>. Дефекты решетки Ge, выращенного из пара, той же природы, что и Ge, выращенного из расплава. Хим. чистота обоих также сравнима. При использовании двух источников внутри запаянной трубки на разных концах и изменении т-ры можно осадить Ge *p*- или *n*-типа. А. Кралина

9Б246. Гидротермальный рост нитевидных кристаллов молибдена на подкладке $MoO_3 - SiO_2$. Callahan James L., Petrucci Ralph H., Brown Charles A. The hydrothermal growth of molybdena whiskers on $MoO_3 - SiO_2$ substrate. «J. Colloid Sci.», 1960, 15, № 5, 418—426 (англ.)

9Б247. Эпитаксический рост кремния. Wajd[...] E. S., Kippenhan B. W., White W. H. Epitaxi[...] growth of silicon. «IBM J. Res. and Developm.», 1960, [...] № 3, 288—295 (англ.).—Исследован эпитаксич. рос[...] из паровой фазы слоев Si на Si-подкладке. Р-ция дис[...]пропорционирования SiJ_2 используется для перено[...] Si из области высокотемпературного источника в зо[...] низкотемпературной подкладки. Достаточно равноме[...]ное осаждение достигалось сведением к минимуму при[...]месной пленки на подкладке путем хим. обработ[...] Медленные скорости роста действуют в этом же на[...]правлении. Найдено, что процесс разложения (обра[...]ного осаждения от подкладки к источнику) дает силь[...]но вытравленную поверхность, последующий рост н[...] которой очень неравномерен. Рост слоев Si происход[...] на подкладках, внешние поверхности которых пара[...]лельны (111) и (100). Рентгенографически показан[...] что осадки, в основном монокристальные, имеют [...] же ориентацию, что и подкладки. Толщина осадк[...] 25—800 μ. Наилучшее сцепление между подкладкой [...] осажденным слоем было в случае проведения проце[...]са в атмосфере H_2. Определены 2 стадии роста кри[...]сталлов Si из паровой фазы: перенос пара из зонно[...] источника к кристаллич. поверхности и зародыш[...] образование и рост нового слоя на поверхности по[...]кладки. А. Крали[...]

9Б248. Выращивание больших монокристалл[...] свинца. Živanović Miodrag D., Kanstantin[...]vić Jovan M., Jović Djordje M. Growing lar[...] monocrystals of lead. «Bull. Inst. Nucl. Sci.», 1960, [...] 43—46 (англ.; рез. франц.).—Большие монокристал[...] Pb 16 × 6 × 0,8 *см* с нужной ориентировкой выращ[...]ны из расплава от зародыша, предварительно получе[...]нного в спец. тигле при медленном вытягивании [...] расплава. Оптим. скорость вытягивания 8 *см/час*. Вы[...]ращивание больших монокристаллов осуществлял[...] по методу Чалмерса путем частичного подплавлен[...] зародыша и соприкосновения его с остальной загру[...]кой тигля. А. Крали[...]

9Б249. Опыты по образованию и кристаллограф[...]ческой стабильности зерен бромида серебра в нас[...]щенных растворах комплекса бромида с аммиак[...] Matejec R. Experiments on the formation and cry[...]stallographic stability of silver bromide grains in sat[...]rated bromide- and ammonia-complex solutions. «Pho[...]togr. Sci. and Engng», 1960, 4, № 5, 281—284 (англ.)

9Б250. Об очень тонких пластинчатых монокр[...]сталлах золота. Brüche Barbara. Über sehr dün[...] Goldeinkristall-Plättchen. «Kolloid-Z.», 1960, 170, № [...] 97—104 (нем.).—Выращивание тонких монокристалл[...] Au производилось из смеси водн. р-ра $AuCl_3$ с сал[...]циловой к-той. Исследованы условия роста тонк[...] монокристальных пластиночек Au. Электронномикро[...]скопически найдено, что величина пластиночек зав[...]сит от конц-ии Au в р-ре от величины pH и т-р[...] р-ции. При низких конц-иях $AuCl_3$ (0,01 вес.%) полу[...]чаются тонкие маленькие кристаллики, при высок[...] (0,06 вес.%) — толстые кристаллики; между ними на[...]дена область винтовых кристаллов. Кристаллич. пла[...]стинки тем больше, чем продолжительнее рост. Самы[...] длинные пластиночки вырастают в направлении [11[...] При медленном росте оказалось возможным выраст[...] совершенные кристаллы — пластиночки величи[...] 15—60 μ и толщиной до 100 A, а иногда величиной [...] 100 μ и толщиной 150 A. Величина винтовых крист[...]лов 8—25 μ при толщине 100 A. А. Крали[...]

9Б251. Выращивание и обработка монокристалл[...] йода натрия. Retting W. Züchtung und Verarbeitu[...] von Natriumjodid-Einkristallen. «Med.-Markt.», 1960, [...] № 5, 183—184, 186, 11 (нем.; рез. франц., англ., исп.).[...] Описано выращивание монокристаллов (М) NaJ, пр[...]меняемых в качестве индикатора радиоактивно[...] излучения, методом вытягивания из расплава без з[...]родыша (передвижением расплава через изотер[...]

…плавления) и с зародышем кристаллизации. Передвижение фронта кристаллизации очень медленное, время выращивания ~3 недели. Метод является видоизменением методов Бриджмена — Стокбаргера и Киропулоса. Готовый кристалл вынимался после медленного охлаждения до комнатной т-ры. Резкий градиент и сотрясение вызывают растрескивание М. Исходное в-во очень высокой чистоты способствует развитию однородного по свойствам М. Полученные М можно подвергать переработке. Качество обработки и оправы кристаллов оказывают большое влияние на их свойства. А. Кралина

9Б252. **Изучение поведения ступеней роста на кристаллах сахарозы.** Albon N., Dunning W. J. Studies on the behaviour of growth steps on sucrose crystals. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 6, 495—498 (англ.).—Для наблюдения за движением ступеней роста кристаллы сахарозы выращивались из соответствующего р-ра, содержащего следы силиконовой смазки. Вследствие действия последней при удалении р-ра поверхность кристалла оставалась несмоченной и ее рельеф становился доступным изучению. Выяснено влияние примесей декстрозы и раффинозы на скорость движения ступеней. Изучена температурная зависимость скорости движения ступеней на грани (100) в направлении [010]. Энергия активации процесса определена в 16,7 *кал/моль*, что значительно выше энергии активации для диффузии сахарозы в р-ре 8,7 *кал/моль*). Н. Глики

9Б253. **Синтез и исследование монокристаллов люминофора $(Zn, Be)_2SiO_4$.** Соболев Б. П., Клягина Н. П. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 10, 2294—2299.—Изучено образование α-Zn_2SiO_4 из ZnO и SiO_2 с минерализаторами NaF, BeF_2 и Na_2BeF_4. Показано, что наиболее низкая т-ра (~620°) р-ции наблюдается при добавке к окислам NaF и BeF_2. Исследовано минералообразование при 1200° в смеси окислов ZnO, BeO и SiO_2 (отношение ZnO : BeO менялось от 0,5 : 1 до 3 : 1) с добавкой минерализатора Na_2BeF_4. Рентгенографически и кристаллооптически показано образование Be_2SiO_4 твердого р-ра $(Zn, Be)_2SiO_4$. Проиндицирована порошкограмма кристаллов твердого р-ра, найдены параметры гексагон. решетки: *a* 13,80, *c* 9,24 kX. При проведении р-ций наблюдалось явление «транспортировки» не только Be_2SiO_4 (РЖХим, 1959, № 9, 67544), но и $(Zn, Be)_2SiO_4$. Таким образом, цинк ведет себя в присутствии фторобериллата натрия, как и бериллий, переходя в газовую фазу в виде фтористого соединения. Возможно, что механизм его переноса через газовую фазу аналогичен предложенному ранее для бериллия (см. ссылку выше). Используя явление «транспортировки» силикатов, были впервые получены монокристаллы цинк-бериллий силиката до 6 *мм* и толщиной 1 *мм*. Обнаружено, что при отношениях ZnO : BeO от 0,5 : 1 до 2 : 1 (включительно) транспортируется в холодную часть ампулы Be_2SiO_4, при ZnO : BeO = 3 : 1 транспортируется твердый р-р $(Zn, Be)_2SiO_4$. Рентгенографически показано, что при 1200° за 24 часа в смеси ZnO, BeO и SiO_2 (без минерализатора) не образуется твердого р-ра. Получен спеканием ZnO и SiO_2 чистый Zn_2SiO_4. При индицировании его порошкограммы найдены параметры гексагон. решетки: *a* 13,92, *c* 9,30 kX. Резюме авторов

9Б254. **Кристаллографические аспекты бainитного превращения.** Bowles J. S., Kennon N. F. Crystallographic aspects of the bainite transformation. «J. Austral. Inst. Metals», 1960, **5**, № 2, 106—113 (англ.)

9Б255. **Травление дислокаций.** Sears Gerald W. Dislocation etchings. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 5, 1317—1322 (англ.).—Описаны результаты опытов, поставленных с целью выяснения механизма растворения на дислокациях. Изучалось растворение поверхности кристаллов LiF в чистой дистил. воде и в присутствии примесей NH_4OH и NaCN, понижающих конц-ию иона Fe в р-ре. Отмечается образование каналов растворения, которые рассматриваются как отрицательные нитевидные кристаллы. Установлено значительное увеличение интенсивности растворения в присутствии NaCN и подтверждено предположение об отравляющем действии ионов Fe (содержащихся в растворяемом кристалле в виде твердого р-ра и переходящих при его растворении в р-р) на процессы роста и растворения LiF. Теоретически рассмотрены условия избирательного растворения поверхности на дислокациях; поверхностная энергия LiF на границе с его водн. р-ром определена равной 165 *эрг/см²*; время отравления оценено в 10^{-9} сек. Н. Глики

9Б256. **О реальной структуре кристаллов сульфида кадмия.** Radelt Heinz. Zur Realstruktur der Kadmiumsulfidkristalle. «Wiss. Z. Humboldt-Univ. Berlin. Math.-naturwiss. Reihe», 1959—1960, **9**, № 3, 365—375 (нем.; рез. русск., англ., франц.)

9Б257. **Скольжение в монокристаллах по многим кристаллографическим направлениям.** Kocks U. F. Polyslip in single crystals. «Acta metallurg.», 1960, **8**, № 6, 345—352 (англ.; рез. франц., нем.).—Изучено одновременное скольжение (Ск) по направлениям шести или восьми простых форм в гранецентр. монокристаллах с помощью создания поверхностного наклепа, рентгенографич. метода и теоретич. рассмотрения. Методика позволяла производить чистый сдвиг в определенных кристаллографич. направлениях. Наблюдение производилось на Al при комнатной т-ре. Найдена сильная зависимость характеристик деформации растяжения или сжатия от точной комбинации систем Ск, особенно заметная разница имеется между системами Ск <100> и <111>. Неустойчивость некоторых комбинаций систем Ск, подавление действия одной из двух систем Ск в критич. соотношении связано с взаимодействием дислокаций. Показано, что только с помощью линейных дислокаций Ломер — Котрелла нельзя объяснить всех наблюдаемых характеристик при Ск. По-видимому, скопление дислокаций образует двумерную стенку, которая создает эффективное препятствие для Ск по нескольким плоскостям и создает условие начала поперечного Ск гораздо раньше, чем при моноскольжении. А. Кралина

9Б258. **О влиянии химического состава реагентов на форму кристаллических осадков.** Родионов Ф. Ф. «Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти», 1959, **9**, № 2, 169—185

9Б259. **Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галоидных соединений.** Кац М. Л. Саратов, Саратовск. ун-т, 1960, 271 стр., илл., 8 р.

См. также: Рентгенографич. исследования 9Г23, 9В36, 9Б128, 9К248, 9К250. Фазовые превращения, полиморфизм 9Б381, 9Б404, 9К310. Термодинамика 9К305. Спектры и другие оптич. свойства 9Б79, 9Б509. Рост 9Б409. Природа хим. связи 9Б131. Приборы и оборудование 9Е9, 9Е10

ГАЗЫ. ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Редактор *А. Б. Алмазов*

9Б260. **Явления переноса для газов, молекулы которых взаимодействуют по закону $-c/r^n$.** Kihara Taro, Taylor Marion H., Hirschfelder Joseph O. Transport properties for gases assuming inverse power intermolecular potentials. «Phys. Fluids», 1960, **3**, № 5, 715—720 (англ.).—Исследуется влияние вида потенциала взаимодействия между молекулами на интегралы, определяющие неравновесные свойства газов. Рассматривается газ, молекулы которого на

больших расстояниях взаимодействуют силами притяжения по закону $-c/r^n$ (c — константа, r — расстояние между молекулами). Взаимодействие молекул газа на малых расстояниях (при $r \to 0$) описывается с помощью трех различных моделей: 1) моделью «твердого ядра» (потенциал взаимодействия равен $-c/r^n$ при $r > 0$ и $+\infty$ при $r = 0$); 2) моделью «прозрачного ядра» (предельный случай при $r_0 \to 0$ потенциала, равного $-c/r^n$ при $r > r_0$ и $-c/r_0^n$ при $r \leqslant r_0$) и 3) моделью «беспорядочно рассеивающего ядра». Найдена явная зависимость интегралов столкновений Чэпмена — Каулинга от n для всех трех указанных видов потенциала взаимодействия при $r \to 0$. Ю. Гуляев

9Б261. **Самодиффузия He^4 и квантовые поправки.** Saxena S. C. Self-diffusion of ^4He and quantum corrections. «Physica», 1960, 26, № 9, 730—736 (англ.).— Произведен приближенный квантовомеханич. расчет коэф. самодиффузии He^4, справедливый в широкой области т-р (2—300° K). В качестве потенциала взаимодействия молекул взят потенциал Леннард-Джонса (12—6). В расчете используются результаты квантовомеханич. вычисления вязкости He^4 при низких т-рах. Для сравнения теории с опытом пересчитаны данные Бендта (РЖХим, 1959, № 1, 334) по исследованию взаимной диффузии $He^3 - He^4$ на случай самодиффузии. Получено удовлетворительное согласие теории с экспериментом во всем интервале т-р, при низких т-рах в целях бо́льшей точности теории использованы известные значения интегралов столкновений (РЖХим, 1956, № 5, 12302). Ю. Гуляев

9Б262. **Приближенные формулы для квантовомеханического вычисления равновесия изотопного обмена и применение к молекулам с O^{18}.** Vojta G. Näherungsformeln zur quantenstatistischen Berechnung chemischer Isotopenaustauschgleichgewichte und Anwendung auf Moleküle mit ^{18}O. «Kernenergie», 1960, 3, № 9, 927—930 (нем.; рез. англ., русск.).—Термодинамические функции системы с изотопами определяются величиной $(\sigma_2/\sigma_1)f$, которая зависит от собственных частот колебаний молекул с обоими изотопич. ядрами. Она может быть разложена в ряд по разностям собственных частот обычной и меченой молекулы Δu, где $\Delta u = hc\nu/kT$, и представлена в виде $1 + \Sigma G(u)\Delta u$, где суммирование ведется по всем собственным частотам. Показано, что функция $G(u)$ выражается через $cthu$, что значительно облегчает вычисления. Для более точных вычислений можно сохранить в разложении члены $(\Delta u)^2$. На примере молекул типов XO_3 и XO_4 с изотопами O^{16} и O^{18} проведено сравнение различных приближенных ф-л. И. Левинсон

9Б263. **Межмолекулярные потенциалы и вторые вириальные коэффициенты некоторых галоидзамещенных метана.** Байбуз В. Ф. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 46, 43—50.—На основе эксперим. данных для второго вириального коэф. вычислены энергетич. параметры межмолекулярных потенциалов для CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J, CHF_3, $CHFCl_2$, $CHCl_3$, CF_4, CF_2Cl_2, $CFCl_3$, CCl_4. С помощью найденных параметров рассчитаны значения второго вириального коэф. до 1000° K. В качестве межмолекулярного потенциала использован потенциал Стокмайера $U = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] - (\mu/r^3)g$, где r — расстояние между молекулами, μ — дипольный момент, σ — диаметр столкновения, ε — энергия, соответствующая состоянию равновесия, g — множитель, зависящий от углов между диполями. Определялись следующие энергетич. параметры: $t^* = \mu^2/\sqrt{8}\sigma^3\varepsilon$, ε/k (k — постоянная Больцмана) и $b_0 = (2\pi/3)\pi N\sigma^3$ (N — число Авогадро). И. Левинсон

9Б264. **Вязкость смесей водорода и водяного пара при 295° K.** Fox J. W., Smith A. C. H. Viscosity of mixtures of hydrogen and water vapor at 295° K. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 623—624 (англ.).— Вязкость η смесей H_2 и водяного пара при 22° C вычислялась двумя способами: на основе эмпирич. со[отношений], описывающих силы мол. взаимодейст[вия] (Hirschfelder J. O. и др. «Molecular theory of gases a[nd] liquids». New York, 1954) из коэф. взаимной диффу[зии] компонентов, найденного из эксперим. дан[ных] (Schwertz F. A. и др. «J. Chem. Phys.», 1951, 19, 6[...]). Зависимость η от состава проходит через максим[ум], причем второй способ расчета дает более высо[кие] значения, чем первый. Найденные величины хоро[шо] совпадают с эксперим. величиной η, найденной а[вто]рами ранее для смеси, содержащей 2,5% H_2O. Б. Ан[...]

9Б265. **Быстрое определение коэффициентов д[иф]фузии газов с помощью аппаратуры для газовой [хро]матографии.** Giddings J. Calvin, Seager Spe[n]cer L. Rapid determination of gaseous diffusion coe[ffi]cients by means of gas chromatography appara[tus]. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 5, 1579—1580 (англ.). Предлагается определять коэф. диффузии газов [на] аппаратуре, применяемой для газовой хроматограф[ии]. Для расчета используется ф-ла $L\tau^2/t^2 = 2D/v + vr^2[...]$ (v — скорость течения газа, t — время его прохож[де]ния через колонку, L — длина колонки, r — ее ради[ус], τ — эксперим. параметр). Все необходимые велич[ины] определяются при следующих условиях: 1) теч[ение] газа ламинарное; 2) трение о стенки колонки ничт[ож]но; 3) применяемый детектор и кол-во газа не вли[яют] на положение пика. Последнее условие осуществл[яет]ся подбором достаточно длинной трубки и детект[ора] с малым рабочим объемом. Постоянные ошибки ап[па]ратуры учитываются проведением измерений на д[вух] колонках: длинной и короткой, одинакового диамет[ра] при одинаковых условиях. Экспериментально опре[де]лен коэф. диффузии H_2 в N_2 на хроматографе мод[ели] Перкина — Эльмера 154-С при давл. 600 *мм* Hg и 2[...] с относительной ошибкой 1,9%. Метод можно испо[ль]зовать для определения коэф. диффузии жидкост[ей]. В. Вол[...]

9Б266. **О связи коэффициентов взаимодиффузи[и и] самодиффузии.** Косов Н. Д. В сб. «Исслед. процес[сов] переноса. «Вопр. теории относительности». Алма-А[та], 1959, 126—136.— На основании предложенной ра[нее] автором ф-лы (сб. «Исследование физ. основ рабо[чего] процесса топок и печей» под ред. Л. А. Вулиса, [Изд-во] АН КазССР, 1957) выведено соотношение для ко[эф.] взаимной диффузии (КВД) и самодиффузии (КС[Д]), позволяющее определять коэф. диффузии одного [газа] в другой, если известны их КСД, мол. веса и посто[ян]ные Сёзерленда при различных т-рах. Соотноше[ние] проверено по эксперим. данным различных авто[ров] для 10 систем: $N_2 - N_2$, $O_2 - O_2$, $Ar - Ar$, $CO_2 - [...]$, $N_2 - O_2$, $N_2 - CO_2$, $N_2 - Ar$, $Ar - O_2$, $O_2 - CO_2$, $CO_2 - [...]$. Вычисленные и эксперим. значения КВД совпада[ют] в пределах ошибок опыта. Найдено соотношение, [поз]воляющее вычислять КВД двух газов, если извест[ны] КВД этих газов в третий и КСД третьего газа. П[олу]ченные ф-лы также проверены по эксперим. данн[ым] для различных систем. Все ф-лы значительно точ[нее], когда все т-ры одинаковы, так как в этом случае [ис]ключаются эксперим. постоянные Сёзерленда. В. Вол[...]

9Б267. **Исследование молекулярной и термиче[ской] диффузии методом подобия.** Усманов А. Г., [Ко]режной А. Н. В сб. «Конвективн. и лучистый те[пло]обмен». М., АН СССР, 1960, 188—204.—На основе пр[ин]ципов подобия анализируются эксперим. данные [по] процессам мол. переноса в газах. Полученные об[об]щенные зависимости дают возможность определ[ять] коэф. диффузии паров в газах и величины, характ[ери]зующие процесс термодиффузионного разделения [би]нарных газовых смесей в широких интервалах изме[не]ния т-р и конц-ий. Правильность полученных соот[но]шений продемонстрирована на смесях с возду[хом] C_2H_5OH (I), CH_3OH (II), C_6H_6 (III), $C_6H_5CH_3$ [...]

$_8H_{14}$ (V), C_7H_{16} (VI), C_8H_{18} (VII), циклогексана (VIII), метилциклогексана (IX), CH_3COOH (X), CCl_4, CS_2; с азотом: V—IX, *изо*-C_8H_{18} (XI); с кислородом: VII—IX, XI; с водородом: I—XI, этилацетат (XII), CS_2, H_2O; с толуолом: 16,5% Ar + 83,5% H_2, 31% Ar + 69% H_2, 51,4% Ar + 48,6% H_2; с аргоном: IV, VI, VII, XI; с гелием: VI, VII, XI, H_2O; с дейтерием: VI, VII, XI; с CO_2 I—III, X, XII, CS_2. А. Алмазов

9Б268. **Диффузия газов вблизи критической точки.** Гричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 10, 117—118 (рез. англ.).—Экспериментально исследована диффузия иода в двуокиси углерода. Вблизи крит. точки двуокиси углерода (31,16° и 72,9 *атм*) коэф. диффузии $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. Вдали от крит. точки коэф. диффузии по крайней мере на 3 порядка выше. А. Головин

9Б269. **Теплопроводность и фактор Эйкена в бинарных смесях H — He, H — Ne, H — Kr и H — Xe.** Barua A. K. Thermal conductivity and Eucken-type factor for the binary mixtures H — He, H — Ne, H — Kr and H — Xe. «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 4, 169—183 (англ.).—Описанным ранее методом (РЖХим, 1960, № 17, 68536) определена теплопроводность K бинарных газовых смесей H_2 — He, H_2 — Ne, H_2 — Kr и H_2 — Xe при 30 и 45° и вычислены факторы Эйкена K/K_M, где K_M — теплопроводность одноатомного газа при тех же условиях, для указанных смесей. Значения K для чистых газов оказались меньше вычисленных по ур-нию Хиршфелдера (РЖХим, 1957, № 17, 56932, 56962; 1959, № 20, 70774). Значения K для бинарных смесей также меньше вычисленных по Хиршфелдеру; однако если при вычислениях использовать эксперим. (а не расчетные) значения K для чистых газов, то достигается хорошее согласие теории с опытом. Отсюда следует, что теория Хиршфелдера вполне удовлетворительно описывает зависимость K газовых смесей от их состава. Другие приближенные ф-лы (РЖХим, 1960, № 17, 68536) менее точны, чем ур-ние Хиршфелдера. А. Шейнин

9Б270. **Рассеяние рентгеновских лучей жидкостью на основе ячеечной модели.** Lund L. H. X-ray scattering by a cell-model liquid. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 4, 1086—1093 (англ.).—На основе ячеечной модели выведено выражение для интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей и упругого рассеяния медленных нейтронов в жидкостях. В случае отсутствия корреляции между молекулами найденное выражение позволяет установить бинарную функцию распределения центров ячеек. Рассмотрены частные случаи сферич. ячеек, «эйнштейновой» жидкости с молекулами в виде независимых изотропных осцилляторов и модели Дебая. Для жидкого Ar вычислено бинарное распределение из рентгенографич. данных. А. Левин

9Б271. **Плотность расплавленных фторидов металлов в области 1600—2500° K.** Kirshenbaum A. D., Cahill J. A., Stokes C. S. The density of molten metal fluorides in the range of 1600—2500° K «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 15, № 3-4, 297—304 (англ.).—Взвешиванием вольфрамового блока, погруженного в расплав, измерены плотности (в *г/см³*) шести фторидов (в скобках соответствующие интервалы т-р в °K): MgF_2 3,235 — 5,24 · 10^{-4} T (1650—2100); CaF_2 3,179—3,91 · 10^{-4} T (1640—2300); SrF_2 4,784—7,51 · 10^{-4} T (1750—2000); BaF_2 5,75—9,99 · 10^{-4} T (1600—2000); LaF_3 5,793—6,82 · 10^{-4} T (1750—2450); CeF_3 6,253—9,36 · 10^{-4} T (1700—2200). Расплав находился в графитовом тигле. Нагревателем служила электрич. печь сопротивления, работающая в атмосфере аргона. Мол. объемы фторидов щел.-зем. металлов в жидком и твердом состоянии линейно зависят от номера периода. Экстраполяция приводит к значению плотности RaF_2 5,18 *г/см³* при 1500°. Отмечено, что мол. объемы жидких фторидов IA, IIA и IIIA подгрупп периодич. системы не зависят от номера группы, что позволяет предсказать для ScF_3 (при 1350° K) и YF_3 (при 1875° K) плотности, равные 3,09 и 3,76 *г/см³*. Рассчитано изменение объема при плавлении, составляющее для CaF_2 11,5%. В. Лебедев

9Б272. **Исследование вязкости и плотности *н*-бутилового спирта.** Кэсэмэнли Ф. *Н*-бутил спиртинин өзлүлүк вә сыхлығынын температурдан асылылығынын тәдгиги. «Мә'рузәләр. АзәрбССР. Елмләр Акад., Докл. АН АзербССР», 1960, 16, № 8, 739—742 (азерб.; рез. русск.).—Приводятся результаты исследования температурной зависимости вязкости и плотности *н*-бутилового спирта. Вязкость сначала резко падает, а затем медленно уменьшается. Резкое падение вязкости, по-видимому, объясняется переходом молекул в неассоциированное состояние при повышении т-ры. Результаты по вязкости хорошо согласуются с одними данными и расходятся с другими. Проверялась зависимость $\lg \eta$ от $1/T$, которая носит линейный характер для бутилового спирта только до 220°, а далее имеются большие отклонения, которые, вероятно, указывают на изменение мол. структуры бутилового спирта выше этой т-ры. Из резюме автора

9Б273. **Отрицательный изотопный эффект в вязкости дейтеросоединений.** Рабинович И. Б., Лобашов А. А., Кучерявый В. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 10, 2202—2204 (рез. англ.).—Описывается впервые обнаруженное явление отрицательного изотопного эффекта в вязкости, т. е. уменьшения ее при замещении легкого изотопа тяжелым. Измерена вязкость хлороформа при 10—50° и тетрабромэтана при 20—80° с точностью 0,2%. Замена водорода дейтерием вызывает уменьшение вязкости на 1—1,5%. Результаты представлены таблицей. Указывается, что вычисленное уменьшение энергии активации вязкого течения близко к ошибке определения. Отрицательный изотопный эффект в вязкости наряду с ранее исследованным положительным эффектом объясняется наложением двух факторов, влияющих на вязкость в противоположных направлениях: повышения мол. веса и ослабления ван-дер-ваальсового взаимодействия. Б. Егоров

9Б274. **О простом определении зависимости вязкости жидкости от температуры.** Vilím Otakar, Řežábek Antonín. Příspěvek k jednoduchému určení závislosti viskozity kapalin na teplotě. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 10, 533—534 (чешск.).—Метод Перри, состоящий в построении общей для ряда жидкостей кривой зависимости от разности т-р, если известно значение вязкости при одной т-ре, не является достаточно точным. Можно повысить его точность, если в качестве независимой переменной брать разность приведенных т-р. Точность (несколько %) усовершенствованного метода иллюстрируется вычислением вязкости следующих жидкостей: гексан, октан, изопентан, гексен-1, октен-1, CCl_4, C_2H_5Br, метилпропиловый эфир, пропиловый эфир, ацетон, хлорбензол, бензол, этилбензол, кумол, анилин, ацетофенон, пиридин. С. Шушурин

9Б275. **Самодиффузия в расплаве $PbCl_2$.** Perkins Gerald, Jr, Escue R. B., Lamb James F., Wimberley J. Wayne. Self-diffusion in molten $PbCl_2$. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 11, 1792 (англ.).—Уточнены эксперим. значения коэф. самодиффузии D_{Pb} и D_{Cl} в расплаве ($PbCl_2$) при 510 — 566°. Отсутствует указанный ранее разрыв непрерывности функции $D(T)$. Результаты согласуются с аналогичными для других систем. А. Головин

9Б276. **Измерения самодиффузии в жидкостях по методу спинового эхо.** Woessner D. E. Self-diffusion measurements in liquids by the spin-echo technique. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 10, 1146 (англ.).—Метод основан на использовании затухания амплитуды спин-эхо в результате самодиффузии молекул,

находящихся в неоднородном внешнем магнитном поле. Максимум амплитуды спин-эхо при включении первого радиочастотного импульса в момент времени $t = 0$, второго в момент $t = \tau$ появляется при $t = 2\tau$, и его величина определяется следующим соотношением: $E = E_0 f(2\tau)\exp(-2\gamma^2 G^2 \tau^3 D/3)$, где E_0 — некоторая постоянная, $f(2\tau)$ описывает релаксацию спина и спин-спиновое взаимодействие, γ — ядерное гиромагнитное отношение, G — производная от напряженности магнитного поля по его направлению, D — коэф. самодиффузии. При фиксированном τ, заранее известном, измеряют $\ln E$ как функцию от G^2. По $d \ln E/dG^2$ определяют D. При этом в процессе измерения не нужно менять развертку осциллоскопа и установку импульсного генератора. Обсуждаются требования к H_1-амплитуде радиочастотного импульса. А. Головин

9Б277. Ядерное спин-эхо и молекулярная самодиффузия в жидкостях. Ghosh S. K., Sinha S. K. Nuclear spin echoes and molecular self-diffusion in liquids. «Indian J. Phys.», 1960, **34**, № 8, 339—357 (англ.).—На основе новой стохастич. модели рассмотрено явление ядерного спин-эхо и влияние на него мол. самодиффузии. Поведение усредненного магнитного ядерного момента молекул, находящихся во внешнем неоднородном магнитном поле, описывается ур-нием Блоха. Положение молекулы, а следовательно, частота и фаза ларморовской прецессии магнитного ядерного момента рассматриваются как стационарный процесс Маркова. Диффузионное затухание эхо-сигнала обусловлено случайным изменением фаз, удовлетворяющим ур-нию Чепмена — Колмогорова. Предложен метод отделения диффузионного затухания от релаксационного, возникающего из-за неоднородности магнитного поля. Получено для воды при 30° $D = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, что хорошо согласуется с данными других экспериментов. Время релаксации поперечной макроскопич. намагниченности T_2 для воды при 30° равно 2,5 сек. Экспериментально проверена законность различных теоретич. подходов к этой проблеме. Критически рассмотрены различные эксперим. методы измерения D и T_2. А. Головин

9Б278. Токи проводимости в жидком *н*-гексане под действием микросекундных импульсов в полях высокой напряженности. Watson P. Keith, Sharbaugh A. Harry. High-field conduction currents in liquid *n*-hexane under microsecond pulse conditions. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 6, 516—521 (англ.).—Разработана новая импульсная техника измерения токов проводимости под воздействием импульсов напряжения длительностью миллисекунду, микросекунду и менее. Используя этот метод, измерены токи проводимости в жидком *н*-гексане в полях напряженности 0,1—1,4 *мв/см* при расстоянии между электродами 0,065—0,65 *мм*. При наложении напряжения наблюдается повышенная сила тока, которая снижается в течение нескольких минут до равновесного значения. В полях напряженности ниже 1,25 *мв/см* не обнаружено умножения электронов, однако получены некоторые указания на начало этого процесса (α-процесс) при напряженности выше 1,3 *мв/см*. α-Процесс не играет большой роли в электрич. пробое диэлектрич. жидкости. В полях, близких к пробойным, измерена очень большая сила тока; расчеты указывают, что причиной этого являются микроскопич. пузырьки газов, образующиеся на неровностях катода. Вследствие значительной плотности тока и высоких местных полей энергия, локализованная на этих неровностях, может достигать значений до 10^9 *вт/см³*, что может привести к местному испарению жидкости даже при воздействии очень коротких импульсов. Кавитация облегчает пробой жидкости, так как газовая фаза обладает меньшим сопротивлением. В. Лебедев

9Б279. К вопросу об удельной теплоемкости жидкого гелия в теории Бренига. Parry W. E., Haar D. ter. On the specific heat of liquid helium in Brenig theory. «Cryogenics», 1960, **1**, № 1, 41—43 (англ.; р… франц., нем., русск.).—Вычисляется уд. теплоемкость c_v для системы бозонов с энергетич. спектром т… Бренига (РЖХим, 1959, № 19, 60972). Показывает… что такой спектр приводит к фазовому переходу в… рого рода. При некоторых значениях параметров пол… чается спектр Ландау. И. Левин…

9Б280. Величина и температурная зависимо… деформационных констант нематических жидкост… Saupe Alfred. Temperaturabhängigkeit und Grö… der Deformationskonstanten nematischer Flüssigkeit… «Z. Naturforsch.», 1960, **15a**, № 9, 810—814 (нем.)… Результаты предыдущих работ (РЖХим, 1960, № … 56176; № 20, 80136); используется для расчета конст… та деформации K (Zocher H. «Z. Phys.», 1927, **28**, 79… Получено соотношение $K = S^2C/V^{1/3}$, где S — степ… упорядоченности, V — мол. объем и C — величина, х… рактеризующая в-во и зависящая от т-ры. Показа… что величина $KV^{1/3}/S^2$ и отношение трех констант д… формации $K_2 : K_Q : K_D$ не зависят от т-ры. Рассчита… ное значение $K_2 : K_Q : K_D = 17 : -7 : 11$, что противор… чит опыту. Использованная модель требует более т… тельного учета влияния ближнего порядка и фор… молекул на величину констант деформации. Значен… отдельных констант деформации этим методом пол… чить не удается; можно лишь оценить сумму трех к… стант, равную $2{,}8 \cdot 10^{-6} As^2(mV)^{1/3}/V^2$, где m и A — величины, характеризующие в-во. В. Лебед…

9Б281. Дифракционные методы исследова… стеклообразных веществ. Порай-Кошиц Е. А. В… «Стеклообразн. состояние». М.— Л., АН СССР, 19… 14—24. Дискус., 98—112.—Критически сравнива… возможности дифракционных методов и методов м… спектроскопии при использовании их для исследо… ния стекла. Указывается на необходимость пересм… ра прежних эксперим. результатов с учетом нов… теорий (РЖХим, 1956, № 23, 74171, 74172; 1957, № … 7241; 1958, № 1, 192; 1959, № 14, 48558). Рассмотр… некоторые достижения дифракционных методов в о… ласти исследования стекол после 1953 г. Показана те… ретич. возможность обнаружения кристаллитов (… ластей с максим. упорядоченностью в расположен… атомов) и при некоторых условиях расстояния меж… ними. Приведены данные по исследованию ряда н… триевоборосиликатных стекол, натриевосиликатн… стекол с добавками фосфорного ангидрида и одн… натриевосиликатного стекла методом рассеяния ре… геновских лучей под малыми углами. На основа… этого исследования сделан вывод о хим. неоднород… сти строения этих стекол. Ю. Поля…

9Б282. Рентгенографическое исследование стек… образных халькогенидов мышьяка. Вайполин А. … Порай-Кошиц Е. А. В сб. «Стеклообразн. состо… ние». М.— Л., АН СССР, 1960, 470—473. Диску… 478—479.—Методом рентгенографирования тонкой п… стинки (H. Richter, G. Breitling, «Z. Naturfors.», 19… **6a**, 721) исследована замкнутая система As_2S_3 — As_2Se_3 — As_2Te_3 в стеклообразном состоянии. Из р… зультатов следует, что стеклообразный As_2S_3 состо… из цепей, полос и слоев «толщиной в один атом». С… динения As_2Se_3 и As_2Te_3 имеют трехмерное строен… В трехкомпонентных стеклах полученное распреде… ние интенсивности рассеянного рентгеновского излу… ния близко к «аддитивному», т. е. к рассеянию ме… нич. смесью соответствующих двухкомпонентных с… динений. Однако области неоднородности не обнару… ны. Указывается, что «аддитивность» может быть … жущейся и может означать непрерывное измене… структуры с изменением состава. Ю. Поля…

9Б283. Исследование полимерного строения не… ганических стекол. Гладков А. В., Тарасов В. … В сб. «Стеклообразн. состояние». М.— Л., АН СС…

1960, 314—318. Дискус., 343—344.—Исследована скорость звука в натриевосиликатных и фосфатных стеклах и их сжимаемость во всей области их существования для +16 и —196°. Обнаружены аномальные явления у плавленого кварца и метафосфата цинка, что связано со сшиванием цепочек в процессе предварительной полимеризации SiO_4-тетраэдров к фосфорнокислородному цепочечному каркасу. B_2O_3 деполимеризует структуру стекловидого SiO_2, а также структуру натриевосиликатных стекол. Однако у последних имеется область, в которой B_2O_3 укрепляет структуру и которая соответствует метасиликату, трисиликату и силикату с модулем 10. Роль Na_2O в натриевосиликатных стеклах противоположна его роли в силикатных стеклах. Na_2O служит источником образования трехмерной структуры, что объясняется переходом бора в четверную координацию. С увеличением содержания Na_2O осуществляется сшивание B_2O_3 по схеме $B \leftarrow Na_2O \rightarrow B\equiv$. При обжиге происходит увеличение скорости звука, что свидетельствует об увеличении разветвленности кремнекислородного каркаса. С. Дембовский

9Б284. **О деполимеризации неорганических стекол и механическом резонансе.** Ратобыльская В. А., Тарасов В. В. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.—Л., АН СССР, 1960, 396—399. Дискус., 415—417.—Методом составного пьезокварцевого резонатора (Balamuth. «Phys. Rev.», 1934, 45, 715) получены резонансные кривые для стекол, прошедших различную термич. или хим. деполимеризацию. Результаты представлены графически. Исследованы плавленый кварц, стекловидный борный ангидрид и трисульфид мышьяка. Наименьший декремент затухания обнаружен у кварца, наибольший — у трисульфида мышьяка. Стекловидный As_2S_3, прошедший термич. обработку при т-рах 200, 300 и 350°, имеет последовательно снижающиеся по фактору добротности резонансные характеристики. Сняты резонансные кривые для стекловидного борного ангидрида и натриевоборатных стекол переменного состава; результаты указывают на уменьшение «добротности» с увеличением в стекле щелочей. Ю. Поляков

9Б285. **Расположение атомов в твердых аморфных веществах и в одноатомных металлических расплавах.** Richter H. Atomanordnung in festen amorphen Stoffen und in einatomigen Metallschmelzen. «Fortschr. Phys.», 1960, 8, № 9, 493—527 (нем.).—Обзор. Библ. 56 назв. А. Левин

9Б286. **Оптические свойства халькогенидных стекол.** Коломиец Б. Т., Павлов Б. В. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.—Л., АН СССР, 1960, 460—464. Дискус., 478—479.—Спектроскопически изучен характер поглощения в сплавах халькогенидов таллия, мышьяка и сурьмы, а также связь между границей поглощения и хим. составом этих в-в. Описаны методики приготовления образцов. Получены спектры пропускания в области 0,4—18 μ для следующих систем: As_2S_3 — As_2Se_3; As_2Se_3 — As_2Te_3; Sb_2Se_3 — As_2Se_3; Tl_2Se — As_2Se_3; As_2S_3— As_2Te_3; Sb_2S_3 — As_2S_3 и Tl_2S — As_2S_3. Измерено поглощение в системе сложных составов Te — Se — As — Tl. Приведены данные по составу $2(As_2Se_3 \cdot Tl_2Se) \cdot (As_2Te_3 \cdot Tl_2Te)$. Изучена зависимость оптич. поглощения от изменения состава за счет элементов, образующих халькогенидные стекла. Приведены результаты, полученные на стеклах состава $As_2Se_3 \cdot As_2Te_3$. При изменении мол. соотношения между компонентами, образующими стекло, край полосы поглощения плавно смещается. Смещение края полосы поглощения наблюдается и при изменении состава только за счет элементов. Общий характер поглощения в рассмотренных составах определяется характером поглощения As_2S_3 и As_2Se_3. Значительное смещение края полосы поглощения в сочетании с большой крутизной дает возможность получения хороших светофильтров с краем полосы пропускания от 0,6 до 2—3 μ. Ю. Поляков

9Б287. **Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования.** Мюллер Р. Л. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.—Л., АН СССР, 1960, 61—71. Дискус., 98—112.—Критический обзор. Библ. 31 назв.

См. также: Термодинамика и статистич. физика 9Б318, 9Б319. Межмолекулярное взаимодействие 9Б66, 9Б70, 9Б92, 9Б93, 9Б102, 9Б107 9Б127, 9Б133, 9Б538. Строение и физ. характеристики 9Б113, 9Б129, 9К111, 9К304—9К306, 9КЭ10, 9М186

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редактор *В. И. Левин*

9Б288. **Сечение деления Th^{229} для тепловых нейтронов.** Gindler J. E., Flynn K. F., Gray J., Jr. Thermal neutron fission cross-section of ^{229}Th. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 15, № 1—2, 1—3 (англ.).—Сечение деления (σ) Th^{229} для тепловых нейтронов равно 30,5 *барн*. Величину σ определили двойными камерами деления с образцом Th^{229} и контрольным образцом U^{233} или Pu^{239}. Камеры помещали в поток тепловых нейтронов $1{,}5 \cdot 10^{11}$—$4 \cdot 10^{11}$ *нейтрон/см² сек* с кадмиевым отношением $\sim 1{,}3 \cdot 10^3$. При счете актов деления $\sim 5 \cdot 10^4$—$2 \cdot 10^5$ имп/мин фон камер составлял 70—270 имп/мин. Кол-во атомов Th, U и Pu на образцах определяли по α-активности и табличным значениям $T_{1/2}$ 7340, $1{,}626 \cdot 10^5$ и 24 360 лет соответственно. Также проведен масс-спектрометрич. анализ U и Pu. Th^{229} выделяли из р-ра материнского U^{233} в 1 *M* HNO_3 путем сорбции на катионите с последующим вымыванием р-ром цитрата аммония при pH 6. Дано описание последующей тщательной очистки от следов U и Pu, включающей многократное осаждение на LaF_3 и $La(OH)_3$, очистку на анионообменных колонках и экстракцию р-рами 0,1 *M* моноoктилфосфата в толуоле и 0,2 *M* теноилтрифторацетона в C_6H_6. И. Кеирим-Маркус

9Б289. **Итоги и перспективы развития радиохимии.** Haissinsky M. La radiochimie bilan et perspectives. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 10, 1683—1687 (франц.).—В область радиохимии автор включает разделы: 1) химия радиоактивных элементов и хим. свойства в-в в «невесомых» кол-вах, 2) ядерная химия, 3) химия горячих атомов, 4) радиационная химия, 5) изотопы и применение радиоактивных индикаторов. Рассматриваются основные проблемы и достижения каждого раздела. В. Левин

9Б290. **Химия горячих атомов. I. Историческое введение и физика освобождения горячего атома. II. Реакции в жидкой и газовой фазах. III. Реакции в твердой фазе.** Chemie horkých atomů. I. Svoboda Kristián. Historický úvod a fyzika uvolňování horkého atomu. II. Cífka Jiří. Reakce v plynné a kapalné fázi. III. Pánek Karel. Reakce v pevné fázi. «Jaderná energie», 1960, 6, № 10, 326—332; 333—340; 341—346 (чешск., рез. русск., англ., нем.).—*I.* Обзор. Библ. 52 назв.
II. Обзор. Библ. 9 назв.
III. Обзор. Библ. 66 назв. Н. Ильчук

9Б291. **Химия N^{13}-атомов отдачи в некоторых соединениях углерода.** Schmied Henry, Koski W. S. Chemistry of N^{13} recoils in some carbon compounds. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 18, 4766—4770 (англ.).—Идентифицированы содержащие N^{13} продукты дейтронной бомбардировки (ПДБ) CH_3Br (I), CH_3Cl (II), $CHCl_3$ (III) и CCl_4 (IV). ПДБ разделялись и определялись методом газовой хроматографии с тепловым кондуктометрич. детектором, а также после прибавления носителей и другими методами аналитич. химии. При облучении I и II N^{13} вошел в основном в образовавшуюся HCN (V), а при облучении IV — в ClCN (VI). Среди ПДБ III обнаружены радиоактивные V и

VI. Предполагается, что радиоактивные N_2 и окислы азота, найденные среди ПДБ, образовались за счет р-ции между N^{13} и O_2 или N_2, адсорбированными на стенках реакционного сосуда. Отмечается, что горячие атомы N^{13} так же, как и тепловые атомы (РЖХим, 1957, № 9, 29990, 29991; 1959, № 7, 22523), не разрывают связей C—H, так как среди ПДБ не обнаружено радиоактивного NH_3. Б. Каплан

9Б292. **Влияние ядерной отдачи в системе Cr(3+)—тиоцианат.** Kaufman Shelcon. Effects of nuclear recoil in the chromium (III) — thiocyanate system of complexes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2963—2964 (англ.).—С целью изучения химич. последствий ядерной отдачи, происходящей при р-ции $Cr^{50}(n, \gamma)Cr^{51}$, разб. р-р $(NH_4)_3Cr(NCS)_6^{3-}$ облучался нейтронами (10^{13} *нейтрон/см² сек*) в течение 1 мин., после чего хроматографированием на катионите Дауэкс-50 и на окиси аммония разделены все продукты $Cr(NCS)_x(H_2O)_{6-x}$ и определено содержание радиоактивного Cr^{51} в них. Найдено следующее распределение Cr^{51}: $Cr(NCS)_6^{3-}$ < 0,1%; $Cr(NCS)_5^{2-}$ 0,1%; $Cr(NCS)_4^{-}$ 3,9%; $Cr(NCS)_3$ 1,9%; *цис*-$Cr(NCS)_2^{+}$ 15,5%; *транс*-$Cr(NCS)_2^{+}$ 4,8%; $Cr(NCS)^{2+}$ 33,6%; Cr^{3+} 29,1%. Удержание не имеет места в исходном в-ве и в комплексах с двумя группами NCS и более. Тот факт, что Cr^{51} все же сохраняется в моно- и даже дитиоцианатах, несмотря на большую энергию отдачи (энергия Cr^{51} может достигать 880 *эв*), значительно превышающую энергию разрыва связей Cr — NCS, автор объясняет частичной рекомбинацией «горячего» Cr с тиоцианатными радикалами. М. Дяткина

9Б293. **Явление радиолиза в водных растворах йодида натрия (с J^{131}) без носителя.** Burgess J. S., Partington E. J. Radiation decomposition effects in aqueous solutions of carrier-free sodium iodide I-131. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, NRCC/R 98, 6 pp., ill. (англ.).—Исследовано радиационно-хим. окисление тиосульфата (I) и йодида в р-ре, содержащем J^{131} без носителя. Исходная конц-ия I 0,02 н. Скорость окисления прямо пропорциональна уд. активности (A) р-ра. Хим. состояние J изучали электрофорезом на бумаге. В присутствии I J существует только в виде J^-. Через 1 день после исчезновения всего I при исходной A J^{131} 75 *мкюри/мл* ~4% общей A находится в виде йодата (II). По истечении 1 недели II исчезает и появляется примесь элементарного йода (III). При исходной A 50 *мкюри/мл* ~1% A в виде II появляется через несколько часов после окончания окисления I. Исчезновение II и появление III протекает как и в 1-м случае. При исходной A 40 *мкюри/мл* после окисления I в р-ре не найдено ни II, ни III. Для предотвращения окисления J^{131} в течение его средней продолжительности жизни достаточно наличия начальной конц-ии I $5 \cdot 10^{-5}$ ммоля на 1 *мкюри* J^{131}. В. Левин

9Б294. **Выделение P^{32}, свободного от носителя, из элементарной серы на колонке из силикагеля.** Jovanović-Kovačević Olga Z. Separation of carrier-free P^{32} from elementary sulphur on a silica gel column. «Bull. Inst. Nucl. Sci.», 1960, 10, 51—59 (англ., рез. франц.).—Разработан метод выделения P^{32}, свободного от носителя, из облученной нейтронами серы на колонке из силикагеля (I). Облучению подвергали α-модификацию серы, получаемую кристаллизацией из смеси ксилола, толуола, хлороформа и трихлорэтилена. Облученная сера растворялась в CS_2. Р-р пропускался через колонку с I. Степень адсорбции P^{32} равна 98—100%. Для десорбции P^{32} с колонки применялись 5 н. HNO_3, 5 н. NH_4OH и H_2O, причем 5 н. HNO_3 оказалась лучшим десорбентом, исследовано влияние важнейших факторов на степень извлечения P^{32}. Оптимальные условия выделения P^{32}. Адсорбция из р-ра серы в CS_2 на колонке с I, обработанным 1 н. NH_4OH, затем 0,1 н. NH_4OH, 1 н. HCl и водой до удаления ионов Cl^-; промывка колонки чистым CS_2; сушка колонки воздухом: вымывание P^{32} р-ром 5 н. HNO_3 (скорость потока элюента 0,5 *мл/мин* на 1 *см²*). При этих условиях выход P^{32} ~80%. О. Сарветник[ова]

9Б295. **Концентрирование P^{32} без носителя адсорбцией на окиси алюминия.** Veljković Slobodanka R., Milenković Slavko M. Concentration of carrier-free P-32 by adsorption on alumina. «Bull. Inst. Nucl. Sci.», 1960, 10, 61—69 (англ., рез. русск.).—Изучена адсорбция P^{32} из водн. р-ров [NaCl, NH_4CNS, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, Na_2HPO_4, HCl, HNO_3] на хроматографич. окиси алюминия (I). При конц-иях солей до 2 н. адсорбция P^{32} составляет 96,5—99,1%. Для H^+- и Na-форм I получены одинаковые результаты. Адсорбция практически не изменяется при возрастании скорости пропускания р-ра до 30 *мл/мин см²*. Исследованы различные вымывающие р-ры для удаления адсорбированного P^{32} с колонки. Наилучшие результаты (75% извлечения P^{32}) получены при вымывании со скоростью 0,2 *мл/мин см²* 2,5 н. р-ром $NH_4OH + H_2O_2$. Без H_2O_2 выход 50%. Описанный метод использован для выделения P^{32} из облученной нейтронами $MgSO_4$. В. Лев[ин]

9Б296. **Отделение P^{32} от S^{35} и от некоторых других анионов адсорбцией на MgO.** Veljković Slobodanka R., Milenković Slavko M. Separation of P-32 from S-35 and from some other anions on MgO. «Bull. Inst. Nucl. Sci.», 1960, 10, 71—74 (англ., рез. русск.). Изучалась адсорбция P^{32} на MgO (⩽ 200 меш) при pH 7,5 и 25°. В результате 20-минутного контакта на 10 *мг* MgO адсорбируется 99,8% P^{32} без носителя, при этом адсорбируется ⩽0,05% S^{35} без носителя. Из р-ров с конц-ией до 1 н. $MgSO_4$ адсорбируется < 0,01% сульфатов. Адсорбция A P^{32} уменьшается до 67% в 2 н. р-ре $MgSO_4$. Однако увеличение кол-ва MgO до 500 *мг* повышает адсорбцию до 92,5%. Повышение адсорбции имеет место также при увеличении времени адсорбции. Для P^{32} адсорбция достигает 99,2% из 0,1 н. NH_4OH. В. Лев[ин]

9Б297. **Сорбция радиоактивных изотопов на осадках. II. Сорбция стронция и иттрия на гидроокисях окисного железа и алюминия.** Kolařík Z., Kouřim V. Sorption radioaktiver Isotope an Niederschlägen. II. Strontium- und Yttriumsorption an Eisen (III)- und Aluminiumhydroxyd. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 4, 1000—1007 (нем., рез. русск.).—Исследована сорбция и десорбция различных количеств стронция и следов иттрия на $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Изучено влияние ионов H^+ и NH_4^+ на сорбционное равновесие. Показано, что Sr адсорбируется на $Fe(OH)_3$ вследствие обмена с водородным ионом гидроокиси. Сорбция Sr падает с т-рой, тогда как сорбция Y от т-ры не зависит. Сорбция Sr на смеси $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ максимальна, если обе гидроокиси осаждены одновременно из р-ра, содержащего ионы Sr. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 3, 8177. V. Růžič[ka]

9Б298. **Очистка водных растворов от Cs^{137} и Sr^{90} ионным обменом на вермикулите.** Sammon D. C., Watts R. E. The removal of ^{137}Cs and ^{90}Sr from aqueous solution by ion exchange on vermiculite. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, № R 3274, III, 22 pp., ill. (англ.).—Изучена очистка водн. р-ров $NaNO_3$ при pH ~11,5 в колонках, заполненных вермикулитом (B) от Cs^{137}, Sr^{90} и Y^{90}. Использовались два образца B — необработанный и расщепленный. Обменная емкость, определяемая в динамич. условиях, равнялась ~0,5 *мг-экв/г* и не зависела от типа B, однако обмен на необработанном B шел гораздо медленнее. Поэтому для очистки радиоактивных р-ров лучше использовать расщепленный B. Из 0,01 н. р-ра $NaNO_3$ при pH 7—11 на B удалялось 99,95% Sr^{90} (из 160 объемов р-ра по отношению к сорбенту, при конц-ии Ca^{+2} в р-ре ~5 *мг/л*). Cs^{137} сорбировался с такой же эффективностью, но проскок активности в вытекающем р-ре наблюдался гораздо раньше. Адсорбированные Sr^{90} и Cs^{137} очень медленно смываются с B водой, по-видимому, за с[чет]

Н-обмена. Обсуждаются некоторые вопросы строения В и необратимой сорбции катионов на В. Результаты опытов подтверждают предположение, что В и биотит взаимно превращаются в процессе ионообменной сорбции катионов. В. Громов

9Б299. **Определение $Zr^{95} + Nb^{95}$ методом ионообменного отделения от других продуктов деления.** Leaf A. C. The determination of zirconium-95 plus niobium-95 by anion-exchange separation from other fission products. «Talanta», 1960, 6, 265—272 (англ.).— Описан метод отделения $Zr^{95} + Nb^{95}$ от других продуктов деления. К исследуемому образцу добавляют носителей Zr, Nb и Ce, обрабатывают р-р избытком NH_4OH и растворяют осадок в 0,3 *М* HF. CeF_4 отделяется центрифугированием, а декантат пропускается через колонку длиной 100 *мм* и диам. 7 *мм*, наполненную смолой Дауэкс-1—Х4 во фторидной форме. Осадок CeF_4 промывается 2 раза 5 *мл* 0,3 *М* HF и промывной р-р также переносится в колонку. Смола промывается 20 *мл* 3 *М* HF, переносится в пробирку и просчитывается на многоканальном сцинтилляционном спектрометре с кристаллом NaJ(Tl) колодезного типа. $Zr^{95} + Nb^{95}$ адсорбируется на 99,5% Ru^{106} — на 4,4%, а Cs^{137} и Ce^{144} — на 0,1% от первоначального кол-ва. Точность определения $Zr^{95} + Nb^{95}$ $(99,5 \pm 0,7)$%. Определены коэф. распределения $Zr^{95} + Nb^{95}$ между смолой и р-ром HF в интервале конц-ий 0,1—6,0 *М*. Изучено влияние U^{6+}, Fe^{3+}, Al^{3+}. Fe^{3+} и Al^{3+} не влияют на адсорбцию $Zr^{95} + Nb^{95}$, тогда как наличие 200 и 400 *мг* U^{6+} в колонке снижает адсорбцию на 4 и 13% соответственно. Указываются особенности расчета, вызванные содержанием U^{6+} в растворе. Б. Саламатин

9Б300. **Короткоживущие изотопы Nb и Zr среди продуктов деления.** Orth C. J., Smith R. K. Short-lived isotopes of Nb and Zr from fission. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 15, № 1—2, 4—17 (англ.).—Из продуктов деления U^{235} выделили изотопы Nb^{98}, Nb^{99}, Nb^{100}, Nb^{101}, Zr^{98}, Zr^{99} с $T_{1/2}$ 51,5; 2,4; 3,0; 1,0; ~1 мин. и 35 сек. соответственно. Выход Nb^{98} приблизительно в 4 раза выше, чем Nb^{97}. $UO_2(NO_3)_2$, обогащенный на 93% по U^{235}, облучали 20—60 сек. в потоке 10^{12} *нейтрон/см²·сек*. Хим. анализ начинали спустя 10 сек. после конца облучения. Nb выделяли осаждением в виде $Nb_2O_5 \cdot zH_2O$ (I) в присутствии носителей Mo, Te, Zr; осадок растворяли в HCl и экстрагировали Nb диизопропилкетоном. Очистка от Sb производилась осаждением Sb_2S_3. Хим. выход Nb ~30%, Zr выделяли, растворяя мишень в 8 *М* HNO_3, экстрагируя Zr теноилтрифторацетоном в ксилоле и осаждая в виде $BaZrF_6$. Хим. выход ~20%. Для выделения из Nb дочернего Mo осадок I растворяли в HNO_3 + HF в присутствии носителя Mo и вновь осаждали Nb с помощью NH_4OH, Mo оставался в р-ре. Каждый цикл выделения Mo занимал ~2 мин. Для выделения дочерних продуктов из Zr последний осаждали в виде $Zr_3(PO_4)_4$ в присутствии носителей Mo и Nb. Каждый цикл продолжался ~1,5 мин. Активность измеряли сцинтилляционными спектрометрами β-γ-излучения и γ—γ-совпадений с кристаллами NaJ — Tl (76 × 76 и 38 × 38 *мм*), стильбена (40 × 16 *мм*) и пропорциональным β-счетчиком. Энергия β-распада Nb^{98} равна 4,6 *Мэв*; максим. энергия β-спектра 3,1 *Мэв*. Обнаружены γ-линии с энергиями (в *Мэв*): 0,33 (9), 0,72 (75), 0,78 (100), 1,16 (30), 1,44 (10), 1,52 (4), 1,68 (10), 1,88 (4), 1,93 (8), 2,24; 2,44 и 2,7 (слабые; в скобках — относительная интенсивность). Предложена схема распада. Изотоп идентифицировали по $T_{1/2}$, получив его по р-ции $Mo^{98}(n, p)Nb^{98}$. В спектре Nb^{99} обнаружены γ-линии 0,10 и 0,26 *Мэв* равной интенсивности; в спектре Nb^{100} — линии (в *Мэв*) 0,14 (10), 0,36 (55), 0,45 (40), 0,53 (100), 0,65; 2,2; 2,3; 2,65 и 2,85. Получить Nb^{100} по р-ции $Mo^{100}(n, p)$ не удалось; сечение р-ции 0,5 *мбарн*. Не обнаружен изомер Nb^{96} со спином 1+, который искали среди продуктов р-ции $Zr(p, n)$ при энергии протонов 3—5,5 *Мэв*. $T_{1/2}$ изомера должен быть менее 5 сек. И. Кеирим-Маркус

9Б301. **Определение радиобария.** Hunter G. J., Perkins M. The determination of radiobarium. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, № AM65, 9 pp. (англ.).— К р-ру, содержащему радиобарий и некоторые другие радиоизотопы, прибавляют по 10 *мг/мл* стабильного Ва и Sr. Затем осаждают карбонаты, Ва и Sr растворяют в 6 *М* HNO_3 и основа осаждают в виде нитратов дымящейся HNO_3, отделяют от маточного р-ра и растворяют в H_2O. Далее следует очистка Ва и Sr осаждением $Fe(OH)_3$ и отделение Ва от Sr в виде $BaCrO_4$. Осадок $BaCrO_4$ растворяют в 6 *М* HCl, Ва выделяют из р-ров HCl в виде $BaCl_2$, прибавляя к р-ру $(C_2H_5)_2O$. Осадок $BaCl_2$ растворяют в H_2O и Ва окончательно выделяют в виде $BaCO_3$, промывают и сушат. По истечении 14 дней с момента выделения $BaCO_3$ (для установления радиоактивного равновесия Ba^{140} — La^{140} и распада короткоживущих изотопов Ва) производят измерения активности $BaCO_3$. В. Громов

9Б302. **Химические исследования с радиоактивными индикаторами. XXI. Выделение технеция, свободного от носителя.** Ishibashi Masayoshi, Fujinaga Taitiro, Koyama Mutsuo. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1260—1263, А87 (японск., рез. англ.).—Изучено применение метода дистилляции для выделения и хим. очистки Тс, полученного бомбардировкой протонами Мо-мишени. Эффективность дистилляции из р-ра в H_2SO_4 повышается добавлением окислителей (HNO_3, $HClO_4$). Хорошие результаты дает предварительная экстракция пиридином. Тс отделялся от Sr^{90} — Y^{90}, Cs^{137} — Ba^{137}, Ce^{144} — Pr^{144} и Мо. Сообщение XX см. РЖХим, 1960, № 10, 37873. Из резюме авторов

9Б303. **Выделение весомых количеств чистого протактиния-231.** Спицын Викт. И., Дьячкова Р. А. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 5, 1111—1114.—Для концентрирования Pa^{231} из отходов производства урана использована адсорбция из азотнокислых р-ров на осадке MnO_2. При этом происходила эффективная очистка Ра от Al, Fe и Ca. Получен концентрат состава (в %): MnO_2 81, SiO_2 4,1, Fe_2O_3 2,4, Al_2O_3 0,9, TiO_2 0,4, ZrO_2 0,3, CaO 0,03, P_2O_5 1,5, As_2O_5 2,9 и Pa^{231} $2,5 \cdot 10^{-4}$. При растворении концентрата в 1 н. HCl с добавкой $NaNO_2$ образуется гель кремневой к-ты, который полностью захватывает Ра. Примеси к Ра в геле: Fe, P, As, Mn, Ti, Zr и Nb. Кремнекислоту удаляли щел. обработкой или отгонкой с HF, остаток растворяли в HCl и Pa^{231} выделяли с осадком фосфатов Zr, Ti и Nb. Осадок кипятили с 10%-ным р-ром NaOH и полученные гидроокиси растворяли в HNO_3. Р-р, содержащий Pa^{231}, Zr, Ti и Nb, пропускали через колонку с MnO_2, Zr и Ti удалялись при промывке колонки 10 н. HNO_3. Оставшиеся на сорбенте Pa^{231} и Nb разделяли при пропускании р-ра 0,5 н. HNO_3 и 0,2 н. NH_4F. Pa^{231} переходил в этот р-р. Вместе с Ра в р-р попадали незначительные кол-ва Mn, который отделялся пропусканием р-ра через колонку со смолой КУ-2. В отличие от Mn Pa^{231}, образующий устойчивый отрицательно заряженный комплекс с F-ионами, не сорбировался смолой, Mn — оставался в колонке. Используя описанную методику, авторы получили из нескольких *кг* концентрата миллиграммовые кол-ва Pa^{231}, идентификация которого проводилась спектральным анализом, методом изотопного разбавления и исследованием характера излучения. В. Громов

9Б304. **Разделение изотопов бора. IV. Система диметилсульфид — BF_3.** Palko A. A., Drury J. S. Separation of boron isotopes. IV. The methyl sulfide-BF_3 system. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 779—781 (англ.).— Изучен обмен В между BF_3 (газ) и комплексом $(CH_3)_2S \cdot BF_3$(жидк.) при т-рах от —20 до +26°. Опре-

делены коэф. разделения α (при —20, —10,0 и +26°). Показано, что B концентрируется в жидкой фазе с изменением α от 1,056 до 1,031 при повышении т-ры. Зависимость α от т-ры подчиняется ур-нию: $\lg \alpha = 16{,}9/T - 0{,}0440$. Методом, описанным ранее (РЖХим, 1958, № 20, 66729), измерено давление пара $(CH_3)_2S$ и смесей его с BF_3, а также оценено изменение энтропии и теплот р-ции обмена: $B^{10}F_3$(газ) + $B^{11}F_3(CH_3)_2S$(жидк.) ⇄ $B^{11}F_3$(газ) + $B^{10}(CH_3)_2S$(жидк.). Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 3, 8171. Р. Аистова

9Б305. О новом способе разделения изотопов бора. Кузнецова Е. М., Панченков Г. М., Филиппова Р. С., Малахов В. Ф. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 10, 2370—2371.—Метод жидкостной экстракции применен к разделению изотопов B с использованием ранее описанной установки (РЖХим, 1957, № 24, 77438). В качестве р-рителей были выбраны вода и изоамиловый спирт, загрузка в виде H_3BO_3 составляла 0,5. Изотопный анализ проводился на масс-спектрометре МС-4. Показана принципиальная возможность применения жидкостной экстракции к разделению изотопов B. Получен коэф. разделения $\alpha = 1{,}0027$. Р. Аистова

9Б306. К разделению изотопов бора химическим обменом. Киселев Б. П. «Атомн. энергия», 1960, 9, № 4, 312—313.—Изучено разделение изотопов B методом хим. обмена при 20—30° между борфтористоводородной к-той и BF_3(газ). B^{10} концентрируется в газовой фазе с α 1,028 ± 0,008. Р. Аистова

9Б307. Распределение трития между паровой и жидкой фазами тритированной воды. Sepall O., Mason S. G. Vapor/liquid partition of tritum in tritiated water. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 10, 2024—2025 (англ.).—Определена зависимость коэф. распределения трития между фазами от т-ры в пределах от 0° до 90°. Определения коэф. распределения производились путем измерения абс. активности метана, полученного при взаимодействии конденсата паров тритиевой воды с реактивом Гриньяра (CH_3MgJ), в счетчике внутреннего наполнения. Образцы паров отбирались путем их вымораживания после равновесной дистилляции через длинный капилляр. Результаты сравниваются с ранее полученными данными. В. Храмченков

9Б308. Измерение радиоактивности паров бензина и бензола, меченных тритием или углеродом-14. Финкель Э. Э. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 10, 2365—2366 (рез. англ.).—Изучены счетные и загрузочные характеристики счетчиков СБС-2 и СБС-5 при заполнении их парами бензина и бензола, меченных T или C^{14}. Исследована зависимость рабочих напряжений и длины плато счетчиков от давления в них паров заполнителей (5—25 *мм* рт. ст.). В этой области длина плато ⩾ 200 *в* при наклоне < 5% на 100 *в*. При 25 *мм* допустимая скорость счета равна ~5000—6000 *имп/мин*, а мертвое время ~$9{,}6 \cdot 10^{-4}$. сек. Р. Аистова

9Б309. К вопросу о масс-спектрометрическом анализе изотопного состава элементарного бора. Зопов Ю. А. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 5, 643—645 (рез. англ.).—Разработана методика изотопного анализа элементарного B на масс-спектрометре типа МИ-1301 с источником для испарения твердых в-в. На испаритель (W-фольга толщиной 0,02 *мм*) наносили 0,1 *мг* B в виде спирт. суспензии и получали необходимое давление пара в коробочке плавным повышением т-ры (РЖХим, 1958, № 13, 43131) до достижения ионного тока наиболее интенсивной массы ~1000—1500 *мв*. Измерен изотопный состав природного B и обогащенного по B^{10} и проведено сравнение с изотопным составом B в H_3BO_3. Изучен процесс испарения B с ленточки и показано, что в процессе испарения наблюдается фракционирование изотопов, которое, однако, не влияет на точность измерений. Р. Аистова

9Б310. Определение содержания бора в графите ядерного реактора. Kikuchi Kinshiro, Nakamura Shigeru, Tsukino Kazuo. «Фудзи дэнхо, Fuji Electr. J.», 1960, 33, № 7, 549—556 (японск.; рез. англ.).—Исследованы колориметрич. и спектральные методы определения B в графите ядерного реактора. Образцы графита прокаливали с $Ca(OH)_2$ при 900°, извлекали B перегонкой с метанолом и дистиллят переносили в насыщ. р-р $Co(OH)_2$. Цветной реагент (куркумин) добавляли в полученный р-р, который испаряли при 55 ± 3°, остаток растворяли в этаноле и фильтровали. Анализ проводился на спектрофотометре при 550 *мμ*. Для спектрального анализа бор также поглощали CaO. Затем определяли B при помощи дуги постоянного тока с использованием в качестве внутреннего стандарта спектральных линий Au или Li (лучшие результаты получены с Au). Резюме авторов

9Б311. Определение радиоактивного теллура в продуктах деления. I. Uzumasa Yasumitsu, Nishimura Masakichi, Akaiwa Hideo. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 7, 584—587 (японск.; рез. англ.).—Видоизменен ранее описанный метод (Wilkinson G., Grummitt W. E. «Nucleonics», 1951, 9, 52) определения радиоактивного Te в продуктах деления. В качестве восстанавливающего агента использован хлорид олова. Установлено, что экстракцией р-ра теноилтрифторацетона в C_6H_6 удаляется большинство продуктов деления, кроме Te. Из резюме авторов

9Б312. Радиохимический анализ отдельных частиц радиоактивных осадков. Mackin J., Zigman P., Love D., Mac-Donald D., Sam D. Radiochemical analysis of individual fall-out particles. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 15, № 1—2, 20—36 (англ.).—Выполнены колич. измерения радиоактивности, размеров, веса отдельных частиц, выпавших при ядерном взрыве в атолле Бикини в 1956 г. Радиоактивные частицы собирались непосредственно во время их выпадения. Все частицы внешне можно было разделить на две группы: частицы коралла, не подвергшиеся изменению (группа 1), и измененные частицы (группа 2). Однако, по-видимому, все частицы подвергались хим. изменениям. Цвет частиц: белые, желтые, серые, бесцветные; размер 50—1000 μ, вес 0,0094—457 *мг*. Общая активность ~10^{14} делений на 1 *г* для группы 2 и ~10^{12} делений на 1 *г* для группы 1, активность отдельной частицы в среднем ⩾ 10^{10} делений. Наиболее активные частицы анализировались на Mo^{99}, Ba^{140}, La^{140}, Sr^{89}, Np^{239} (определялось отношение кол-ва данного изотопа к Mo^{99}). Полученные данные показывают, что в группе 2 было меньше Ba^{140} и La^{140}, чем в группе 1, в группе 2 также наблюдается избыток жестких γ-фотонов с энергией более 0,4 *Мэв*. Частицы группы 2 были обеднены по Sr^{89}. В. Громов

9Б313. Радиохимический анализ долгоживущих продуктов распада радона и их использование как природных индикаторов атмосферы. Burton W. M., Stewart N. G. The radiochemical analysis of long-lived radon decay products and their use as natural atmospheric tracers. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, № HP/R 2084, III, 30 pp., ill. (англ.).—Описывается методика радиохим. определения небольших кол-в RaD, RaE и RaF, содержащихся в дождевой воде и собранных на спец. фильтрах из воздуха. Бумажные фильтры, содержащие радиоактивные в-ва, разрушают смесью $H_2SO_4 + HNO_3$ в присутствии носителей (Pb и Bi). Р-р упаривают для удаления HNO_3, разбавляют и фильтруют. Осадок ($PbSO_4$) растворяют в цитрате аммония, добавляют к р-ру KCN и экстрагируют Pb дитизоном при pH 9. Экстракт промывают и переводят Pb в водн. р-р HNO_3. К этому р-ру добавляют H_2SO_4, упаривают, разбавляют и отфильтровывают осадок $PbSO_4$, который используют для определения β-активности RaD и хим. выхода Pb. К первому фильтрату добавляют теллурит и осаждают Te + Po р-ром NaH_2PO_2. Осадок отфильтровывают, растворяют в конц. HCl + Br_2, отделяют Te осаждением $N_2H_4 \cdot HCl$. Филь-

трат (Po + Bi) доводят до конц-ии HCl 0,5 *M* и отделяют Po электроосаждением на Ag-диске, который используют для измерения α-активности RaF. К р-ру после электролиза добавляют цитрат аммония и KCN и экстрагируют Bi дитизоном при pH 9. Экстракт промывают и реэкстрагируют Bi HNO_3. Из р-ра осаждают $BiPO_4$, фильтруют и используют для определения β-активности RaE и хим. выхода Bi. Хим. выход RaD равен 80—100%, RaE = 70—100%, RaF ⩾ 80%. Предел чувствительности этих определений ~10^{-12} *кюри*. Выделение и измерение RaD, RaE и RaF, попадающих в атмосферу вследствие естественного выхода Rn из земной коры, велось в присутствии радиоактивных продуктов деления (Cs^{137}, Sr^{90}, Y^{90}, Ru^{106} и т. д.), образовавшихся при испытаниях ядерного оружия, кол-во которых в атмосфере превышает содержание RaD, RaE и RaF более чем в 100 раз. Однако только 0,01% продуктов деления от их кол-ва в первоначальных пробах попадает в конечные фракции. Систематич. определения RaD, RaE и RaF в атмосфере над Великобританией на высотах до 1,5 *км* показали, что отношение RaF/RaD закономерно увеличивается с высотой и что данные изотопы могут быть использованы как естественные индикаторы процессов, происходящих в атмосфере. В. Громов

9Б314. Газовые сцинтилляторы высокого давления. Engelke Charles E. High pressure gas scintillators. «IRE Trans. Nucl. Sci.», 1960, 7, № 2-3, 32—35 (англ.).—Световой выход в газовых сцинтилляторах составляет до $^1/_4$ от величины в NaJ-Tl. Амплитуды α-импульсов не зависят от давления в интервале 5—75 *атм* для газовых сцинтилляторов Ne + Xe, N_2 + Ar, N_2 + Xe. В жидких смесях и чистых N и Ar величина импульсов приблизительно такая же, как в газах. Использование р-ций $N^{14}(n, p)$, $N^{14}(n, \alpha)$ и $Ne^{20}(n, \alpha)$ и ядер отдачи в He^4 позволяет получить детекторы нейтронов с резким энергетич. порогом и с эффективностью ~20% при 1 *Мэв*. Приведена схема камеры газового счетчика. В качестве преобразователя спектра люминесценции использован слой 75 γ/*см*² дифенилстильбена на MgO, который в 3 раза эффективнее салицилата Na. Кварцевое окно камеры покрыто 10 γ/*см*² сцинтиллятора и пропускает 95% света люминесценции. При низких давлениях Ar или Xe небольшие кол-ва N_2 увеличивали амплитуду импульсов, при высоких — амплитуды уменьшаются по мере увеличения давления N_2 из-за образования возбужденных молекул N_4, излучающих в ИК-области. В смеси 7 *атм* N_2 + 28 *атм* Xe полуширина тока от нейтронов с энергией 0,5 *Мэв* — 29,5%; уменьшение энергии на 1% приводит к уменьшению амплитуды на 98%. Обсуждаются практич. преимущества исследованных детекторов. И. Кеирим-Маркус

9Б315. Основные параметры газового наполнения счетчиков Гейгера — Мюллера. Этанол-аргоновые смеси. Storrs Charles D., Kiser Robert W. Characteristic jarameters of Geiger — Müller counter gases. «Appl. Scient. Res.», 1960, B8, № 4, 387—396 (англ.)

9Б316. Иодистый цезий как γ-спектрометр. Schmidt C. T. Cesium iodide as a gamma ray spectrometer. «IRE Trans. Nucl. Sci.», 1960, 7, № 2-3, 25—28 (англ.).—Для спектрометрии γ-лучей высоких энергий кристалл CsJ — Tl обладает преимуществами по сравнению с NaJ — Tl, поскольку при равных размерах имеет лучшее отношение площади фотопика к остальной площади спектра (*N*) (в 1,25 раза при 2,76 *Мэв*). Преимущества сказываются сильнее при больших энергиях γ-квантов. В экспериментах использовали кристалл (127 × 89 *мм*) и фотоумножитель диам. 76 *мм* в защите из 15 *см* свинца с коллиматором диам. 6,3 *мм* снаружи и 12,7 *мм* — у кристалла. Полуширина γ-линии Cs^{137} 9,3%; для Co^{60} *N* равно 2,7. Световой выход кристалла постоянен для γ-квантов с энергией от 80 *кэв* до 7,13 *Мэв* (N^{16}). Измеренное время затухания сцинтилляций равно 1,2 μсек. И. Кеирим-Маркус

9Б317. Sr^{90} и Cs^{137} в осадках в Испре. Benco A., Gaglione P., Malvicini A., Vido L. ^{90}Sr e ^{137}Cs nel fallout di Ispra. Febbr. 1958 — dic. 1959. «Minerva nucl.», 1959, 4, № 9, 229—234 (итал.; рез. англ.).—Данные по содержанию Sr^{90} и Cs^{137} в радиоактивных осадках, выпавших в Испре (Италия), указывают на их значительное увеличение весной 1959 года, что связано с ядерными взрывами за период октябрь — ноябрь 1958 года. Установлено, что среднее время пребывания Sr^{90} в стратосфере значительно меньше, чем это считали прежде. Радиоактивность осадков весной 1959 года вызывала значительное увеличение радиоактивности в растениях, некоторых пищевых продуктах. Приведены данные спектрального и радиометрич. анализа золы молока. По резюме авторов

См. также: Ядерные свойства 9Б1—9Б28. Введение в молекулу 9Б35, 9Б36, 9Б80, 9Б97, 9Б111, 9Б196, 9Б237, 9Б261. Изотопные эффекты 9Б273, 9Б450. Изотопный обмен 9Б262. Химия радиоактивных элементов 9Б321, 9Б322, 9Б346, 9Б377, 9Б410, 9Б422, 9Б435, 9Б468, 9Б472, 9Б550, 9В15, 9В27, 9В49—9В53, 9Д35, 9Д47—9Д49, 9Д51, 9Д57, 9Д84, 9Д95, 9Д96, 9Д103—9Д106, 9Д151. Приборы с радиоактивными датчиками 9Б431, 9Д16. Применение в исследовании: кинетики и механизма р-ций 9Б400, 9Б433; Строения хим. соединений 9Б454, 9Ж13; в физ.-хим. исследованиях 9Б551, 9Б552, 9Б561, 9Б618; в биохимии 9С5, 9С20—9С23, 9С36, 9С51, 9С57, 9С66, 9С91, 9С151, 9С193, 9С216, 9С218, 9С237, 9С250, 9С266, 9С272, 9С285, 9С310, 9С315, 9С324, 9С600, 9С641, 9С652, 9С654, 9С655, 9С661, 9С670, 9С677, 9С679, 9С683, 9С694, 9С709, 9С713, 9С717, 9С718, 9С733, 9С735, 9С750, 9С752, 9С761, 9С765, 9С770, 9С775, 9С782, 9С806, 9С812, 9С824, 9С835, 9С838, 9С840, 9С845, 9С848, 9С856, 9С863, 9С868—9С870, 9С873, 9С878, 9С881—9С883, 9С895, 9С896, 9С903, 9С911, 9С919, 9С921, 9С930, 9С951, 9С963, 9С982—9С984, 9С986, 9С987, 9С989, 9С991, 9С993, 9С996, 9С1000—9С1002, 9С1015, 9С1021, 9С1024, 9С1030, 9С1031, 9С1035, 9С1037, 9С1041, 9С1046, 9С1049, 9С1055, 9С1060, 9С1066, 9С1107, 9С1123, 9С1125, 9С1129, 9С1155, 9С1161, 9С1171, 9С1181, 9С1213, 9С1238, 9С1262, 9С1266, 9С1267, 9С1324, 9С1355—9С1357, 9С1365, 9С1408, 9С1420, 9С1431, 9С1445, 9С1479, 9С1514, 9С1515, 9С1534, 9С1560, 9С1582, 9С1615; в пром-сти 9И8, 9И9, 9Л260, 9М227, 9Н7, 9Н125, 9П352, 9П496; в аналитич. химии 9Д2, 9Д50, 9Д76, 9Д176. Хим.-технологич. вопросы ядерной техники 9К1-9К45. Изотопы в геохимии и космохимии 9Г6, 9Г29, 9Г91, 9Г108—9Г110, 9Г125, 9Г126, 9Г130. Защита от излучений 9И317—9И330, 9К307. Радиоактивные отходы 9И262, 9И263, 9И265, 9И267, 9И268, 9И275, 9И291—9И294. Аппаратура для работы с изотопами 9Е21, 9Е38

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

9Б318. Уравнение состояния и фазовый переход в сферическом решеточном газе. Pressman Walter, Keller Joseph B. Equation of state and phase transition of the spherical lattice gas. «Phys. Rev.», 1960, 120, № 1, 22—32 (англ.).—Рассматривается решеточный газ, для которого числа заполнения — произвольные числа, заключенные между +1 и —1. Сумма квадратов чисел заполнения ячейки равна числу ячеек. Это позволяет интегрированием по поверхности некоторой сферы вычислить ячеечную фракцию

лучше, чем суммированием по точкам решетки. Вычислены статистич. сумма и ур-ние состояния. Найдено, что конденсация газа происходит в трехмерном, но не в двухмерном случае. Представлены графики кривой фазового перехода и изотермы для одно-, двух- и трехмерного газа. Аналитич. работа упрощается при использовании соотношения между свойствами решеточного газа и модели Изинга для ферромагнетиков. Это соотношение (Yang C. N., Lee T. P. «Phys. Rev.», 1952, 87, 410) применено к рассматриваемой модели и сферич. модели ферромагнетиков. Свойства решетки вычислены описанным ранее методом (Berlin T. H., Kac M. «Phys. Rev.», 1952, 86, 821). Приводятся полученные изотермы сферич. модели магнетиков.

Из резюме авторов

9Б319. Релаксация изолированного ансамбля гармонических осцилляторов. Shuler Kurt E. Relaxation of an isolated ensemble of harmonic oscillators. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1692—1697 (англ.).—Решены кинетич. ур-ния, описывающие релаксацию неравновесной функции распределения изолированного ансамбля одинаковых гармонич. осцилляторов. Предполагается, что в результате взаимодействия осцилляторов при двойных столкновениях происходят одноквантовые переходы между соседними колебательными уровнями $n \rightarrow n+1$ и $m \rightarrow m-1$ каждого осциллятора. Вероятность такого перехода, рассчитанная в первом приближении теории возмущений в предположении линейной зависимости энергии взаимодействия от колебательных координат, равна $P_{n,n+1;\, m,m-1} = P_{0,1;\, 1,0} \cdot (n+1) \cdot m$. В этом случае систему квадратичных релаксационных ур-ний удается линеаризовать и свести к системе, решенной ранее. Стационарное распределение при $t \rightarrow \infty$ (t — время) является больцмановским с т-рой, определяющейся полной энергией системы. Для δ-образного начального распределения подробно исследована релаксация колебательной функции распределения, вычислена и изучена временная зависимость H-функции Больцмана.

Е. Никитин

9Б320. Физическая химия для химиков. I. II. Термодинамика. Сионоя С. «Кагаку когё, Chem. Ind.» (Japan), 1960, 11, № 8, 798—803 (японск.).

9Б321. Теплоемкость и термодинамические функции урана в интервале от 5 до 350° К. Flotow Howard E., Lohr Harold R. The heat capacity and thermodynamic functions of uranium from 5 to 350° K. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 904—906 (англ.).—С помощью описанной ранее методики (РЖХим, 1960, № 7, 25662) в интервале 5—350° К измерена теплоемкость c_p металлич. α-урана высокой чистоты (99,99%). Ошибка измерений оценивается в 5% при 5° К, 1% при 14° К и 0,2% выше 30° К. Результаты сравнены с измерениями других авторов, работавших с менее чистыми образцами (см., напр., Jones W. M. и др. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 695; Smith P. L., Wolcott N. M. Conference de physique des basses temperatures. Paris, 2—8 Sept., 1955, Annexe 1955—3, Suppl. bull. Inst. Internat. Froid, pp. 283—286). На основании измерений в интервале 5—298° К для 42 точек вычислены и табулированы c_p^0, S^0, $-(F - H_0^0/T)$ и $H^0 - H_0^0$. При 298,15° К указанные функции соответственно равны: $6{,}612 \pm 0{,}013$; $12{,}00 \pm 0{,}02$; $6{,}893 \pm 0{,}014$ *кал/град моль* и 1521 ± 3 *кал/моль*.

И. Годнев

9Б322. Теплоемкость тетрафторида урана от 1,3 до 20° К и термодинамические функции до 300° К. Калориметр для области 0,8—20° К. Burns John H., Osborne Darrell W., Westrum Edgar F., Jr. Heat capacity of uranium tetrafluoride from 1.3° to 20° K and the thermodynamic functions to 300° K. Calorimeter for the range 0.8° to 20° K. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 387—394 (англ.).—Измерена c_p двух образцов UF_4, порошкообразного (I) и гранулированного (II), в интервале от 1,3 до 20° К. Для образца II приведены способ получения и результаты анализа. Измерения проводились в изотермич. калориметре, в который вмонтированы газовый термометр и резервуар для жидких He^3 или He^4 (для калибровки угольного термометра сопротивления). Описан калориметр и способ построения температурной шкалы. c_p представлены в таблицах и на графике. Точность измерений c_p ~2% при 1,3° К, 0,6% при 2° К, 0,2% в интервале 2,4—16° К и 0,4% при 20° К. Заметное различие в c_p образцов I и II авторы объясняют адсорбцией введенного в калориметр He. Кривая $c_p - T$ обнаруживает аномалию Шоттки при 6,4° К, являющуюся, по-видимому, следствием расщепления электронных уровней энергии под действием поля лигандов. С использованием ранее опубликованных данных (РЖХим, 1956, № 14, 42581) в интервале 5—300° К рассчитаны и табулированы термодинамич. функции UF_4; при 298,15° К $S^0 = 36{,}25 \pm 0{,}04$ энтр. ед., $H^0 - H_0^0 = 5390 \pm 6$ *кал/моль* и $-(F^0 - H_0^0)/T = 18{,}17 \pm 0{,}02$ *кал/моль град*. Экстраполяция кривой $c_p - T$ ниже 1,3° К проводилась по ур-нию $c_p = 0{,}0019\, T^3$.

Э. Серегин

9Б323. Теплоемкость хлорида лития в интервале 15—325° К. Shirley D. A. The heat capacity of lithium chloride from 15 to 325 degrees Kelvin. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3841—3843 (англ.).—В описанном ранее калориметре (РЖХим, 1956, № 14, 42589) измерена c_p LiCl (99,1%) в интервале 15—325° К. Измеренные c_p табулированы. Точность измерения c_p выше 30° К составляла ~0,1%, ниже 20° К ~1%. Для той же области т-р рассчитаны и табулированы S_T^0, $(F^0 - H_0^0)/T$ и $(H^0 - H_0^0)/T$; $S^0_{298,15}$ равняется $-14{,}17 \pm 0{,}02$ *гиббс/моль*. На основании изучения зависимости $c_v/T^3 - T$ сделан вывод, что модель оптич. области фононового спектра двухатомной кристаллич. решетки типа NaCl, согласно которой теплоемкость при низких т-рах в первом приближении может быть представлена комбинацией трех изохроматич. функций Эйнштейна и одной функции Дебая, подтверждается для LiCl только качественно (максимум c_v/T^3 наблюдается при 33° К). Показано также на примере некоторых галогенидов щел. металлов, что модель лучше оправдывается для солей, ионы которых больше различаются по массе.

Э. Серегин

9Б324. Химико-термодинамические свойства метилциклопентана и 1-*цис*-3-диметилциклопентана. Scott D. W., Berg W. T., McCullough J. P. Chemical thermodynamic properties of methylcyclopentane and 1-*cis*-3-dimethylcyclopentane. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 906—908 (англ.).—Опубликованные ранее измерения теплоемкости паров метилциклопентана (I) и 1-цис-3-диметилциклопентана (II) (РЖХим, 1960, № 14, 56184) применены для более точного вычисления термодинамич. свойств указанных соединений в идеальном газовом состоянии (ср. Kilpatrick J. E. и др., «J. Res. Natl. Bur. Stand.», 1947, 39, 523; Epstein M. B. и др., «J. Res. Natl. Bur. Stand.», 1949, 43, 245). Вычисления для I были выполнены статистич. методом с учетом 46 гармонич. колебаний, внутреннего вращения метиловой группы с барьером 3000 *кал/моль* и псевдовращения пятичленного кольца с барьером 750 *кал/моль* и эффективным моментом инерции $18 \cdot 10^{-40}$ *г/см²*. Указанные параметры были подобраны так, чтобы обеспечить согласие с эксперим. калориметрич. данными. Пятичленное кольцо при вычислении моментов инерции предполагалось плоским и для длины связей и углов были приняты значения: С—С 1,54 А, С—Н 1,09 А, <С—С—С (кольцо) 108°, остальные углы 109°28′. Термодинамич. функции II были вычислены уточненным методом инкрементов (РЖХим, 1958, № 1, 344). Были использованы следующие ф-лы: $c_p^0 = c_p^0(\mathrm{I}) + c_p^0(CH_2) + 0{,}81$; $S^0 = S^0(\mathrm{I}) + S^0(CH_2) + 0{,}81 \ln T - 7{,}60$; $H - H_0^0 = (H^0 - H_0^0)(\mathrm{I}) + (H^0 -$

$-H_0^0$) (CH_2) + 0,81 *T*. Для I и II при 0° K, 273,15, 298,16, 300—1500° K (через 100°), табулированы $(F^0 - H_0^0)/T$, $(H^0 - H_0^0)/T$, $H^0 - H_0^0$, S^0, c_p^0, ΔH^0 (обр.), ΔF^0 (обр.) и lg *K* (обр.). Вычисленные и эксперим. значения теплоемкостей I и II (для I в интервале 333—471° K и для II при 352—500° K и энтропий (для I при 304—345° K и для II 323—364° K) находятся в хорошем согласии. И. Годнев

9Б325. О возможности взаимодействия между имеющимися в твердом магнии водородом и малыми количествами кремния. Mannchen Walter, Bornkessel Kurt. Über die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen in festem Magnesium vorhandenem Wasserstoff und kleinen Siliziumgehalten. «Z. Metallkunde», 1960, 51, № 8, 482—485 (нем.; рез. англ.).— Описанным ранее методом (РЖХим, 1960, № 21, 83885) измерена в интервале 12—300° K теплоемкость c_p образцов поликристаллического Mg с содержанием H от 0 до $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ ат. % и Si от 0 до $19{,}1 \cdot 10^{-2}$ ат. %. Результаты представлены на графике. Кривые $c_p - T$ для всех образцов совпадают между 80 и 12° K. Выше 80° K для образцов, содержащих Si больше, чем H_2, значения c_p меньше, чем для чистого Mg, а для образцов, содержащих больше H_2, чем Si, значения c_p меньше, чем для чистого Mg, причем эти отклонения увеличиваются с ростом т-ры. В том же интервале т-р кривые $c_p - T$ для образцов, не содержащих H_2 и чистого Mg, практически совпадают. При обезгаживании образцов в вакууме (500°) обнаружено, что вместе с H_2 образцы теряют часть Si в пропорции Si : H = = ~1 : 2. Принимая во внимание и результаты металлографич. исследования, авторы приходят к выводу, что понижение значений c_p объясняется образованием SiH_2 на границах зерен; водород, не связанный с кремнием, входит в решетку и вызывает возрастание c_p. Э. Серегин

9Б326. Термодинамические свойства 1-фенил-1-циклогексилдодекана ($C_{24}H_{40}$) в области температур от 14 до 298,16° K. Карашарли К. А., Стрелков П. Г. «Мә'рузәләр. АзәрбССР, Елмләр Акад., Докл. АН АзербССР», 1960, 16, № 4, 341—344 (рез. азерб.).—Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, № 1, 204), измерена в интервале 14—296°K теплоемкость 1-фенил-1-циклогексилдодекана (чистота 97,6 мол.%, *T* (пл.) 275,49±0,02°K). Результаты табулированы; $S^0_{298,16}$ = =166,33±0,6 энтр. ед. и ΔS (пл.) = 30,51±0,15 энтр. ед.; $(H^0_{298,16} - H_0)$ = 30 166±80 *кал/моль* и ΔH (пл.) = = 8406±50 *кал/моль* Т-ра плавления чистого $C_{24}H_{40}$ определена равной 275,84±0,02° K. Л. Тимофеева

9Б327. Исследование некоторых твердофазных превращений с точки зрения образования микрокристаллов. Hopkins T. E., Giauque W. F. Examination of certain solid — solid transformations in crystals in an attempt to detect the formation of microcrystals. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2426 (англ.).— Путем измерения адсорбции N_2 определена уд. поверхность кристаллов NH_4Cl (I); $(NH_4)_2SO_4$ (II); Na_2SO_4 (III) при т-ре кипения N_2. Незначительная величина уд. поверхности (0,2—0,3 $м^2 г^{-1}$) свидетельствует о том, что низкотемпературные превращения I и II не сопряжены с образованием микрокристаллов (МК). Аналогичные превращения $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (РЖХим, 1956, № 18, 57469) приводят к образованию МК. Этот факт имеет значение для методики калориметрич. измерений, поскольку МК обладают бо́льшим теплосодержанием, чем крупнокристаллич. формы. Возникновение МК может также сказываться на т-ре перехода. Ю. Варшавский

9Б328. Полуэмпирический метод расчета теплот образования гидроперекисей и энергий сопряжения некоторых перекисных радикалов. Лихтенштейн Г. И., Бучаченко А. Л., Веденеев В. И. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 5, 1102—1104.—Для расчета ΔH^0(обр.) органич. гидроперекисей (XOOX) предложено полуэмпирич. ур-ние $\Delta H_{ROOH} = \Delta H_{ROH} + 23$ *ккал* (1), выведенное на основе представлений об аддитивности энергий сопряжения перекисных радикалов и энергий разрыва связей этих радикалов. Отмечено удовлетворительное совпадение эксперим. значений ΔH^0(обр.) с рассчитанными по ур-нию (1) для соединений: 1-тетралил-1, 2-циклогексил, 3-метилциклогексил, 4-*трет*-бутил, 5-*н*-гексил, 6-декалил, 7-*н*-гептил. Дано выражение $A_1 + A_2 = 82 \pm 2$ *ккал*, где A_1 — энергия сопряжения радикала $XO_2^{\cdot}$, а A_2 — энергия перехода молекулы O_2, полученной при отрыве X от $XO_2^{\cdot}$, в реальное стабильное состояние, позволяющее рассчитывать энергии сопряжения перекисных радикалов для случаев, когда A_2 может быть определена по теплоте р-ции $R + O_2 \rightarrow O_2 + q$. Ур-ние позволяет также анализировать структуру ряда поликислородных соединений. Л. Стороженко

9Б329. О теплоте образования двуокиси рутения. Щукарев С. А., Рябов А. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 1931—1933.—Определена теплота горения рутения (чистота порошкообразного рутения 99,9%), равная —73 ± 1 *ккал/г-атом*. Опыт проводился в калориметре с изометрич. обработкой в самоуплотняющейся калориметрич. бомбе при 25° и давлении кислорода 30 *атм*. В продуктах горения обнаружены только RuO_2 и металлический Ru. Теплота образования RuO_2 —52,5 *ккал*, найденная Реми и Кеном (Remy H., Köhn M. «Z. anorg. Chem.», 1924, 137, 381) из давления диссоциации RuO_2, неверна. С использованием значения S^0 = 16,5 энтр. ед., найденного для RuO_2 Латимером, вычислена ΔF^0 образования RuO_2, равная —60,6 *ккал*. А. Монаенкова

9Б330. Химия элементов ниобия и тантала. XXII. Энтальпия образования $TaCl_4$ и термохимия хлоридов $TaCl_5$, $TaCl_4$ и $TaCl_3$. Schäfer Harald, Kahlenberg Franz. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXII. Die Bildungsenthalpie des Tantal (IV)-chlorids und die Thermochemie der Chloride $TaCl_5$, $TaCl_4$ und $TaCl_3$. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 305, № 3-4, 178—189 (нем.; рез. англ.).—На основании измеренной энтальпии растворения $TaCl_4$ в $HF \cdot aq$ (в смеси с HCl и H_2PtCl_6) и с использованием литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования $TaCl_4$ ($\Delta H(TaCl_4, 298)$ = —168,8 ± ± 0,5 *ккал/моль*). Указан способ приготовления $TaCl_4$. Приводятся величины теплот образования $TaCl_5$(тв.), $TaCl_5$ (газ), $TaCl_4$ (тв.), $TaCl_4$ (газ), $TaCl_3$ (тв.), а также значений их стандартных энтропий и c_p как функции т-ры. Результаты, основанные на расчетах с применением названных термохим. величин, сопоставлены с эксперим. данными. Сообщение XXI см. РЖХим, 1960, № 3, 8587. Резюме авторов

9Б331. Термохимия диметоксиборана. Cooper W. J., Masi J. F. Thermochemistry of dimethoxyborane. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 5, 682—683 (англ.).— В калориметре, подобном описанному ранее (Van Artsdalen E. R., Anderson K. P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, 73, 579), при 25° определена теплота гидролиза диметоксиборана (ДМБ) согласно р-ции: $HB(OCH_3)_2$ (жидк.) + $(n+3)H_2O$(жидк.) → H_2(газ) + $(H_3BO_3 \cdot aq + 2CH_3OH)aq$ + nH_2O(жидк.) (1), при бесконечном разбавлении ($n > 1000$). Найдено: ΔH (1) = —24,24 ± ± 0,12 *ккал/моль*. Рассчитаны теплоты образования жидкого и газообразного ДМБ, равные соответственно —145,3 ± 1,5 и —139,2 *ккал/моль*. Вычислены теплоты диспропорционирования ДМБ: $6HB(OCH_3)_2 \rightleftarrows B_2H_6 + 4B(OCH_3)_3$, равные —16,8 и —20,5 *ккал/моль* соответственно для жидкой и газообразной фаз. На основании полученных величин с помощью литературных данных (Charnley T., Skinner H. A. и др. «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 74, 2288; Thermochemistry and thermodynamics of some boron compounds. NBS Report No

6252) рассчитана средняя энергия диссоциации связи $B-OCH_3$ (116,5 *ккал/моль*) и энергия диссоциации связи B—H (92,5 *ккал/моль*), что хорошо согласуется со значением энергии связи B—H, найденной на основании теплоты образования BH_3 (РЖХим, 1957, № 2, 3461). И. Соколова

9Б332. **Теплоты гидрирования. VII. Циклогептатриенилий (тропилий) — ион.** Turner Richard B., Prinzbach H., Doering W. von E. Heats of hydrogenation. VII. The cycloheptatrienylium (tropylium) ion. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3451—3454 (англ.).—Теплота гидрирования тропилийхлорида (I) в уксусной к-те при 25°, равная $-86,20 \pm 0,33$ *ккал/моль*, определена в калориметре, описанном ранее (РЖХим, 1959, № 10, 31660). Также измерены при 25° теплоты растворения I, циклогептана, бензилхлорида в гидрированном р-ре I в уксусной к-те (II); I в воде; соляной к-ты в уксусной, а также теплота смешения соответствующих кол-в воды и уксусной к-ты. Найденная на основании этих данных теплота образования I (в II), равная $+19,8$ *ккал/моль*, сравнена с вычисленными в предположении ковалентного характера связи хлора в I. Сделана попытка сравнить теплоты образования тропилий- и бензилкарбоний-ионов. Авторы оценивают теплоту гидратации газообразного тропилий-иона, лежащей в интервале от —50 до —68 *ккал/моль*. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, № 19, 63676. Э. Серегин

9Б333. **«Энтальпийное титрование» и термохимия в расплавленных солях.** Jordan Joseph, Meier Jurg, Billingham Edward J., Jr, Pendergrast James. Enthalpy titrations and thermochemistry in molten salts. «Nature» (Engl.), 1960, 187, № 4734, 318—319 (англ.).—По полученным в адиабатич. условиях кривым термометрич. титрования KCl, KBr, KJ и K_2CrO_4 нитратом серебра в расплаве $LiNO_3-KNO_3$ найдены энтальпии соответствующих р-ций образования твердых солей серебра (*ккал/моль*, $-18,9 \pm 0,9$; $-26,1 \pm 0,7$; $-32,1 \pm 1$; $-16,7 \pm 0,5$), рассчитаны произведения растворимости (K_{sp}), свободные энергии ($\Delta F^0 = RT \ln K_{sp}$) и энтропии р-ций осаждения. Точность измерения т-ры $\pm 0,0005°$, подъем т-ры при титровании был порядка $\sim 0,01-0,05°$ при средней т-ре 500—800° K; конц-ии титруемых в-в составляли 10^{-4}—10^{-2} моля на 1000 *г* расплава. Аппаратура для записи кривых титрования описана ранее (1960, № 7, 26342; № 22, 88255). Сделаны предположения о состоянии в-в в расплаве. В. Леонидов

9Б334. **Вычисление констант равновесия из спектрофотометрических данных.** Nash C. P. The calculation of equilibrium constants from spectrophotometric data. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 950—953 (англ.).—Рассмотрен вопрос о вычислении константы равновесия K р-ции $S + D \rightleftarrows SD$ из спектрофотометрич. данных в предположении, что S и SD одновременно поглощают свет в рассматриваемой области длин волн, причем соблюдается закон Бера, а конц-ия c_S мала по сравнению с конц-ией c_D. Применяя в качестве переменных $Y = 1/C_D$ и $X = A°/(A° - A)$, где $A = \varepsilon_S C_S + \varepsilon_{SD} C_{SD}$, $A° = \varepsilon_S C_S°$ — суть оптич. плотности при толщине поглощающего слоя $l = 1$ *см*, автор получает ур-ние прямой $Y = X(K - \alpha) - K$, позволяющее по опытным значениям A находить K (без отдельного определения ε_{SD}) в виде отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. В качестве примеров рассмотрены равновесия диоксан — йод в CCl_4, дибутиловый эфир — йод в циклогексане, фенол — триэтиламин в *н*-гептане. И. Годнев

9Б335. **Термодинамический анализ процессов восстановления хлоратов сернистым ангидридом и метиловым спиртом.** Флис И. Е. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 8, 1767—1774.—Вычислены значения ΔZ^0 для различных ступеней восстановления хлоратов при действии SO_2 и CH_3OH. Предложен механизм процесса восстановления, хлоратов до двуокиси хлора: в первой стадии $ClO_3^- + 3SO_2$(р-р) $+ 3H_2O$(жидк.) $\rightleftarrows Cl^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$; $ClO_3^- + CH_3OH$(жидк.) $\rightleftarrows Cl^- + CO_2 + 2H_2O$(жидк.). Во второй стадии $ClO_3^- + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$(жидк.). Предложено использовать хлориды в качестве восстановителей вместо SO_2 и CH_3OH при получении двуокиси хлора. А. Бонецкая

9Б336. **Равновесные и кинетические свойства системы четыреххлористый углерод — дихлорметан.** Mueller Charles R., Ignatowski Albert J. Equilibrium and transport properties of the carbon tetrachloride—methylene chloride system. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1430—1434 (англ.).—Измерены уд. вес и вязкость смесей CCl_4 и CH_2Cl_2 при 20°, а также с помощью видоизмененного прибора Скетчарда исследовано равновесие жидкость — пар в системе, образованной этими компонентами, при т-рах 30, 35 и 39°; рассчитаны коэф. активности компонентов. Избыточная свободная энергия практически не зависит от т-ры и имеет наибольшее значение (~ 70 *кал/моль*) при 40—50 мол.% CCl_4. Измерена вязкость паров смесей при 20, 80 и 140° и рассчитаны константы в ур-нии потенциала Леннард-Джонса. По данным о вязкости жидких смесей рассчитаны значения избыточной свободной энергии активации вязкого течения. В. Коган

9Б337. **Абсорбция водорода палладиево-платиновыми сплавами. Часть 3. Некоторые термодинамические факторы.** Carson A. W., Flanagan Ted B., Lewis F. A. Absorption of hydrogen in palladium/platinum alloys. Part 3. Some thermodynamic factors. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 9, 1332—1339 (англ.).—Из измерений электродных потенциалов вычислены свободные энергии растворения водорода и давление пара гидридов в зависимости от содержания водорода. Построены изотермы абсорбции для серии сплавов платины с палладием (от 2,79 до 12 ат.% Pt) при т-рах 0—50°. Для абсорбции водорода при 1 *атм* сплавами с содержанием 2,79, 5,73; 8,80 ат.% Pt при одновременном образовании гидридных α- и β-фаз вычислены парц. термодинамич. величины. Полученные результаты показывают, что крит. т-ра и давление одновременного существования гидридных α- и β-фаз понижаются с увеличением содержания Pt в сплавах. Абсорбция водорода в сплавах с содержанием > 35 ат.% Pt не является экзотермич. процессом, как это указывается в литературе. Часть 2 см. РЖХим, 1960, № 19, 76695. А. Грановская

9Б338. **Термодинамические функции для реакции растворения гидроокиси кальция в воде.** Greenberg S. A., Copeland L. E. The thermodynamic functions for the solution of calcium hydroxide in water. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1057—1059 (англ.).—По литературным данным рассчитана энергия кристаллич. решетки $Ca(OH)_2$, равная —562 *ккал/моль*. Оценено расстояние Ca — OH, равное 2,43 A. Из цикла Борна — Габера для $Ca(OH)_2$ для энергии сродства электрона к гидроксилу получена величина 77 *ккал/моль*. Константа равновесия (K) р-ции $Ca(OH)_2$(тв.) $+ nH_2O$(жидк.) $= Ca^{2+}$(водн.) $+ 2OH^-$(водн.) подчиняется ур-нию $\ln K = 17,67 \ln T - 0,078\,T - 89,0$. Следовательно, для этой р-ции изменение свободной энергии есть $\Delta F^0 = -17,67\,RT \ln T + 0,078\,RT^2 + 89,0\,RT$, изменение энтальпии $\Delta H^0 = 17,67\,RT - 0,078\,RT^2$ и изменение энтропии $\Delta S^0 = 17,67\,R \ln T - 0,156\,RT - 71,3\,R$. При 25° произведение растворимости равно $9,10 \cdot 10^{-6}$. Библ. 29 назв. А. Стрельников

9Б339. **Влияние анионов на положение равновесия реакции между спиртом и кислотой.** Киреев М. Н. «Тр. Омского мед. ин-та», 1959, вып. 26, 103—108.—С целью выяснения влияния анионов исследовано равновесие р-ций этилового спирта с уксусной к-той в присутствии HCl и HBr и с муравьиной к-той в при-

сутствии NaCl, NaBr, KCl, KBr и KJ при 20°. Конц-ия спирта в равновесной смеси составляла 33—35 об.%. Смещение равновесия и находимая из него гидратация 1—1-электролитов с одним и тем же катионом возрастает с увеличением аниона. Влияние анионов и катионов на равновесие противоположно. Чем больше отношение радиуса аниона к радиусу катиона, тем сильнее электролит (исключение составляет K) смещает равновесие, причем $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$ и $J^{-} > Br^{-} > Cl^{-}$. При сравнении этих рядов с лиотропными наблюдается обратное расположение в рядах одно- и двухвалентных катионов.
В. Коган

9Б340. **Положение равновесия реакции между спиртом и кислотой в присутствии электролитов.** Киреев М. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 3, 439—442.—Описанным ранее методом (Шлезингер Н. А., Киреев М. Н. «Ж. общ. химии», 1937, 7, 2335) изучалось влияние катионов (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) на константу равновесия р-ции этерификации в системе этиловый спирт — монохлоруксусная к-та и анионов (Cl, Br и J) в системе этиловый спирт — муравьиная (уксусная) к-та. Опытные данные по смещению равновесия электролитом хорошо согласуются (расхождение ~1,3%) с эмпирич. ур-нием $K = K_0 - am$, где K и K_0 — константы равновесия в присутствии и в отсутствие электролита, m — конц-ия электролита в момент установления равновесия и a — константа. Установлено: 1) относительное изменение константы равновесия р-ции между спиртом и к-той в присутствии электролитов зависит от конц-ии, заряда и радиуса ионов электролита; 2) для одного и того же типа электролитов смещение равновесия увеличивается с уменьшением радиуса катиона и увеличением радиуса аниона; 3) для электролитов, имеющих приблизительно одинаковые ионные радиусы и различные заряды катионов, смещение равновесия пропорционально ионной силе р-ра.
С. Бык

9Б341. **Термодинамические свойства окиси свинца, растворенной в расплавленном метафосфате натрия.** Делимарский Ю. К., Андреева В. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 8, 1800—1805.—Измерена э.д.с. цепи: Pb | расплав $NaPO_3$ и PbO | O_2(Pt) при 720, 800, 860, 900, 940 и 980°. Обратимый кислородный электрод выполнен в виде платиновой трубочки, через которую продувается чистый кислород с некоторой оптимальной скоростью, найденной экспериментально. Мол. доля N PbO в расплавах равнялась: 0,01, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30 и 1,0. При любой т-ре э.д.с. резко уменьшается при увеличении N. По полученным данным рассчитаны изобарный потенциал, активность, энтропия и энтальпия PbO в расплавах. Расплавы образуются с большим выделением тепла. Результаты свидетельствуют о глубоком хим. взаимодействии между $NaPO_3$, PbO и о процессе деполимеризации $NaPO_3$ при внесении в него PbO.
А. Стрельников

9Б342. **Термодинамические свойства некоторых окислов металлов, растворенных в расплавленном метафосфате натрия.** Андреева В. Н., Делимарский Ю. К. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 2075—2083.—В продолжение работы (см. реф. 9Б341) и таким же методом при т-рах от 720 до 960° измерены э.д.с. цепей типа М/расплав МО (N) и $NaPO_3/O_2$(Pt) (N — мол. доля окисла в расплаве). По полученным результатам рассчитаны активность, изобарный потенциал, энтропия и энтальпия МО в расплавах. При внесении Bi_2O_3 (N от 0,01 до 1,0) в $NaPO_3$ происходит значительное хим. взаимодействие при незначительной деполимеризации $NaPO_3$, а при внесении NiO (N от 0,005 до 1,0) — интенсивная деполимеризация $NaPO_3$ при незначительном хим. взаимодействии. Для М = Мо и Sb и М = MoO_3 и Sb_2O_3 хим. цепи необратимы из-за побочных р-ций (восстановление Мо до низших валентностей, образование высших кислородных соединений Sb). Все опытные и расчетные величины табулированы.
А. Стрельников

9Б343. **Изучение окислительно-восстановительных равновесий Mn-вюстита с газовой фазой с точки зрения статистической термодинамики.** Takeuchi Sakae, Furukawa Kazuo, Gunji Koki. «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1960, 24, № 3, 187—191 (японск.; рез. англ.).—Изучено равновесие (Fe, Mn)O с кислородом. С учетом предыдущих работ по исследованию твердых р-ров вюстита и магнетита, предложена следующая конфигурационная модель для Mn-вюстита: 1) ионы O^{2-} и ионы металла образуют решетку типа NaCl, 2) в месте локализации ионов O^{2-} решетка имеет совершенную структуру, 3) в месте локализации положительно заряженных частиц ионы Fe^{2+}, ионы Mn^{2+} и вакансии распределены беспорядочно, 4) недостаток электронов компенсируется окислением некоторых ионов Fe^{2+} до трехвалентного состояния, причем суммарный электрич. заряд кристалла нейтрализуется. На основе такого представления и с позиций статистич. термодинамики составлена функция распределения для Mn-вюстита, а также вычислено равновесное соотношение между составом твердой фазы и давлением кислорода в газовой фазе. Результаты расчета находятся в удовлетворительном совпадении с литературными эксперим. значениями, а также с опытными данными авторов, полученными по изменению веса при помощи пружинных весов.
А. Грановская

9Б344. **Поведение дисульфида германия при высоких температурах.** Погорелый А. Д., Морозова Н. К. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 4, 113—121.—Разработана методика приготовления стабильного на воздухе кристаллич. препарата GeS_2, получающегося при взаимодействии паров $GeCl_4$ с H_2S. Для точки плавления GeS_2 под давлением собственных паров дается величина 825 ± 3°. Определены некоторые кристаллографич. характеристики. Методом потока измерено давление насыщ. пара GeS_2 (500—800°), $\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 9030/T + 43{,}97 \lg T - 139{,}19$. (При расчете величины P не учитывалась диссоциация GeS_2 на GeS и S_2.) Из наблюдений кажущегося давления паров GeS_2 в атмосфере из 9% Ar и 10% H_2 рассчитаны (Способ расчета: Погорелый А. Д. «Ж. физ. химии», 1948, № 5) константы р-ции диссоциации $2GeS_2 \rightleftharpoons 2GeS + S_2$, $\lg K_{(\cdot)S} = \lg P^2_{GeS} \; P_{S_2} = -35470/T + 30{,}10$ ($атм^3$) (500—700°). Изменение изобарного потенциала для этой р-ции может быть рассчитано из: $\Delta G^0_T = -162{,}0 + 0{,}1377/T$ *ккал*. Обсуждены причины расхождений полученных результатов с данными ряда авторов.
В. Карелин

9Б345. **О поведении систем пар — жидкость выше и ниже критической точки.** Meijer P. H. E. Note on the behaviour of a vapourliquid system above and below the critical point. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 2, 303—306 (англ.).—Исходя из ур-ния Ван-дер-Ваальса, показано, что максимум теплоемкости при постоянном давлении лежит на непрерывной кривой, проходящей через крит. точку. Эксперим. данные хорошо согласуются с этой кривой как выше, так и ниже крит. точки, несмотря на то, что ур-ние Ван-дер-Ваальса не вполне точно.
По резюме автора

9Б346. ***Результаты низкотемпературных исследований. XXX. Различие давлений паров $C^{12}H_4$ и $C^{13}H_4$ в интервале между температурами плавления и кипения.*** Clusius K., Endtinger F., Schleich K. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung.* XXX. Die Dampfdruckdifferenz von $^{12}CH_4$ und $^{13}CH_4$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 5, 1267—1274 (нем.).—Сопоставляются полученные разными авторами данные о различии давлений паров $C^{12}H_4$ (P_L) и $C^{13}H_4$(P_S) и отмечается большое расхождение. Измерено различие давления паров

обычного метана, содержащего 1,08% $C^{13}H_4$, и тяжелого метана, содержащего 99,5% $C^{13}H_4$. Путем экстраполяции с помощью закона Рауля полученных данных на чистые в-ва получено ур-ние для отношения давлений паров $C^{12}H_4$ и $C^{13}H_4$ $\lg(P_L / P_S) = 72{,}477/T^2 - 0{,}900/T + 3{,}547 \cdot 10^{-3}$ (91,17°—110,44° К). Т-ры плавления и кипения $C^{12}H_4$ и $C^{13}H_{14}$ равны соответственно $90{,}67_3$, $111{,}69_9$ и $90{,}70_5$, $111{,}70_6$, а давления паров в тройной точке: 87,73 и 87,62 *мм* рт. ст. Коэф. относительной летучести в системе $C^{12}H_4$—$C^{13}H_4$ примерно вдвое меньше, чем в системе $C^{12}O^{16}$—$C^{13}O^{16}$. Поэтому для получения C^{13} более эффективен процесс ректификации CO, а не CH_4. Сообщение XXIX см. РЖХим, 1961, 1Б351.
В. Коган

9Б347. **Масс-спектрометрическое изучение системы осмий — кислород.** Grimley R. T., Burns R. P., Inghram Mark G. Mass-spectrometric study of the osmium — oxygen system. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 308—309 (англ.).—Масс-спектрометрически изучена система Os — O в интервале 1100—1750° К. Вкладыш из Al_2O_3, в котором находился металлич. Os, помещался в эффузионную Mo-камеру, в которую подавался O_2. В паре системы Os — O присутствуют молекулы OsO_3 и OsO_4. Кол-во молекул OsO_2 не превышает 0,1% от OsO_3 при 1700° К. Для р-ции OsO_4(газ) → OsO_3(газ) + $^1/_2O_2$(газ) $\Delta H^\circ_{1400} = 11{,}8 \pm 1$ *ккал/моль*.
Ю. Ходеев

9Б348. **Измерения равновесия в системе платина — кислород. Газообразная двуокись платины.** Schäfer Harald, Tebben Alfred. Gleichgewichtsmessungen im System Platin — Sauerstoff. Gasförmiges Platindioxyd. «Z. Anorgan. und allgem. Chem.», 1960, **304**, № 5—6, 317—321 (нем.; рез. англ.).—Сделано заключение, что в присутствии кислорода платина при нагревании улетучивается в виде двуокиси PtO_2. Методом струи в присутствии кислорода в интервале 1107—1208° изучено равновесие р-ции: $Pt + O_2 = PtO_2$ (газ) (1). Изменение константы равновесия $K_p = P(PtO_2)/P(O_2)$ в зависимости от т-ры дается ур-нием: $\lg K_p = 0{,}374 - 8757/T$. Интерполяционная ф-ла зависимости $\lg K_p$ от T для более широкой температурной области имеет вид: $\lg K_p = -8925/T - 0{,}8861 + 0{,}5536\ T - 0{,}2557 \cdot 10^{-3}\ T - 0{,}0765 \cdot 10^5/T^2$. Для р-ции (1) рассчитано: $\Delta H_{1430} = 40{,}07$; $\Delta H_{298} = 41{,}30$ *ккал*; $\Delta S_{1430} = +1{,}71$; $\Delta S_{298} = 3{,}01$ *кал*. Энтропия газообразного PtO_2 S (PtO_2, газ, 298) = 62,0 *кал*.
И. Соколова

9Б349. **Давление пара над жидкими растворами Bi — $BiCl_3$.** Keneshea F. J., Jr, Wilson W., Cubicciotti Daniel. The vapor pressures of liquid Bi — $BiCl_3$ solutions. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 6, 827—829 (англ.).—Для выяснения вопроса о существовании над расплавами Bi — $BiCl_3$ лишь мономерных молекул треххлористого висмута. В дополнение к ранее выполненным измерениям (РЖХим, 1958, № 22, 73209; 1959, № 4, 10979; № 20, 70724) давление пара $BiCl_3$ над системой измерено двумя методами: квазистатическим и спиральным манометром. Оба метода дали сходные величины теплоты испарения соответственно $18{,}5 \pm 0{,}2$ и $18{,}9 \pm 0{,}2$ *ккал/моль*, что указывает на существование только мономерных молекул. Давление пара $BiCl_3$ при 301, 356 и 392° практически не зависит от конц-ии висмута в пределах от 0,41 до 0,94 мольной доли Bi, что согласуется с наличием двухфазной области на диаграмме состояния. Активность $BiCl_3$ подчиняется закону Рауля при низких конц-иях Bi и обнаруживает значительные положительные отклонения при более высоких концентрациях.
А. Грановская

9Б350. **Скрытая теплота испарения и состав.** Wright Franklin J. Latent heat of vaporisation and composition. «Recueil trav. chim.», 1960, **79**, № 7, 784—789 (англ.).—С целью эксперим. проверки эмпирич. ур-ний Джонса и Боудена (Jones W. J., Bowden S. T. «Philos. Mag.», 1946, **28**, 485), выражающих зависимость скрытой теплоты испарения от мол. веса в-ва и разности плотностей жидкости и пара, измерены давления паров и плотности 32 гомополярных в-в в интервале т-р от комнатной до т-ры кипения, а также показатели преломления при 20°. По полученным опытным данным с помощью ур-ния Клапейрона — Клаузиуса рассчитаны скрытые теплоты испарения при т-ре кипения и полученные значения сопоставлены с рассчитанными по ур-ниям Джонса и Боудена. Показано, что константы в этих ур-ниях являются аддитивными функциями состава и строения соединений. Найдены значения атомных и структурных составляющих для расчета указанных констант.
В. Коган

9Б351. **Равновесие жидкость — пар углеводородов и параметр растворимости.** Prausnitz J. M., Edmister W. C., Chao K. C. Hydrocarbon vapor — liquid equilibria and solubility parameter. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 2, 214—219 (англ.).—Метод расчета равновесия жидкость — пар для смесей углеводородов основывается на теории регулярных р-ров. Коэф. активности компонента i γ_i определяется по ур-нию $\ln \gamma_i = V_i(\delta_i - \delta)^2/RT$ (V_i — мол. объем компонента i, δ_i — параметр растворимости компонента i и δ — средний объемный параметр растворимости многокомпонентной смеси. Величина δ_i определяется по изменению энтальпии при испарении по ур-нию Гильдебранда. Коэф. фугативности вычисляется с помощью ур-ния состояния (Redlich O., Kwong J. N. S. «Chem. Revs», 1949, **44**, 233). Если компонент i является газообразным, δ_i рассчитывается с помощью данных о растворимости. Рассчитаны значения δ и γ для водорода, метана, этана и пропана и найдены константы равновесия указанных в-в при различных т-рах и давлениях в многокомпонентных смесях (р-ры в парафиновом, олефиновом и ароматич. маслах). Среднее отклонение рассчитанных и эксперим. величин для 42 различных значений составляет 13%.
В. Коган

9Б352. **Определение парциальных давлений по зависимости общего давления пара от состава жидкости.** Christian Sherril D. The determination of partial pressures from total vapor pressure — liquid composition data. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 6, 764—767 (англ.).—Предложен метод расчета парц. давлений компонентов бинарных систем по зависимости общего давления пара от состава жидкости при постоянной т-ре, основанный на том, что коэф. активности компонентов могут быть представлены в функции состава жидкости в виде степенного ряда. Принимается, что паровая фаза следует законам идеальных газов. Зависимость общего давления P от состава выражается ур-нием $P = x_1P_1^0\exp(1 - x_1)^2(A + Bx_1 + Cx_1^2) + (1 - x_1)P_2^0\exp\{x_1^2[(A - B/2) + (B - 2C/3)x_1 + Cx_1^2]\}$, где P_1^0 и P_2^0 — давления паров чистых компонентов, x_1 — мол. доля компонента 1 в жидкости и A, B и C — константы. Подэкспоненциальные выражения представляют логарифмы коэф. активности соответственно компонентов 1 и 2. Метод расчета коэф. активности заключается в подборе значений констант A, B и C, дающих наилучшее совпадение опытных и рассчитанных по приведенному ур-нию значений P. Описывается способ расчета констант A, B и C с помощью электронной счетной машины. Предложенный метод применен для расчета коэф. активности в системах CCl_4 — бензол (I), I — гептан, гексан — хлорбензол, ацетон — диэтиловый эфир, изопропанол — I и CCl_4 — этанол. Получено хорошее согласие опытных и рассчитанных значений парц. давлений. Выведено ур-ние для расчета коэф. активности для случая, когда один из компонентов образует в паровой фазе димеры.
В. Коган

9Б353. **Метод вычисления давления насыщенного пара по его составу для двухкомпонентной системы**

Ярым-Агаев Н. Л., Коган Е. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 625—629.—Предложено рассчитывать давление насыщ. пара для двухкомпонентной системы по следующему ур-нию, полученному из ур-ния Дюгема — Маргулеса $\lg P = \lg P_1^0 - \lg y_1 - 0{,}4343 \int (x_2/y_1y_2)dy_2$, где P_1^0 — давление пара чистого компонента при заданной т-ре, y_1 и y_2 — мол. доли компонентов 1 и 2 в паре и x_2 — мол. доля компонента 2 в жидкости. Значение интеграла находится путем аналитич. или графич. интегрирования по данным о равновесии между жидкостью и паром. Применение предложенного метода иллюстрируется на примере систем вода — хлористый водород и этиловый эфир — этиловый спирт. В. Коган

9Б354. **Расчетный метод определения давления насыщенного пара двухкомпонентной системы.** Ярым-Агаев Н. Л., Коган Е. А., Тр. Донецк. индустр. ин-та, 1959 (1960), 39, 5—11.—См. реф. 9Б353.

9Б355. **Термодинамические свойства смесей расплавленных солей. I. Метод определения состава насыщенного пара над смесью расплавленных солей. Состав насыщенного пара системы хлористый калий — бромистый калий.** Ярым-Агаев Н. Л. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1556—1562 (рез. англ.).—Описан метод определения состава насыщ. пара над смесью расплавленных солей, основанный на использовании предложенного ранее (РЖХим, 1957, № 15, 50691) ур-ния для зависимости между массой испаряемого р-ра и его составом: $N_1' = N_1 + dN_1/d\ln m$ (1) (N_1' — весовая доля более летучего компонента в паре, N_1 — весовая доля этого же компонента в жидкой фазе, а m — масса испаряемой жидкости в тот момент, когда ее состав равен N_1). Эксперимент сводится к проведению изотермич. испарения при заданной т-ре с последующим определением массы и состава оставшейся смеси. Описана аппаратура и методика обработки результатов. Определен состав пара в системе KCl — KBr при 850°. Прямолинейная зависимость $\lg mN_2$ от $\lg mN_1$, следующая из ур-ния (1) при справедливости закона Рауля, указывает, что система является идеальной. С. Бык

9Б356. **Равновесие фаз на основании результатов измерений энтальпии. Системы бензол — этиловый спирт и *н*-пентан — этиловый спирт.** McCracken P. G., Storvick Truman S., Smith J. M. Phase behavior from enthalpy measurements. Benzene-ethyl alcohol and *n*-pentane-ethyl alcohol systems. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 2, 130—132 (англ.).—Приводятся результаты определения пограничных линий в диаграмме энтальпия — давление, отделяющих двухфазную область от областей жидкости и пара, на основании измерения энтальпии (ΔH) смесей (между 121 до 260° и при давл. 3,4—115 *ата*) в проточном калориметре (РЖХим, 1957, № 24, 76574) для систем бензол — этанол и *н*-пентан — этанол. Для смеси определенного состава на графике зависимости ΔH от $P(T = \text{const})$ точки перелома соответствуют пограничным кривым. Построены кривые равновесия жидкость — пар. Азеотроп системы бензол — этанол с минимумом т-ры кипения исчезает при $P = 13{,}6$ *ата*. В системе *н*-пентан — этанол азеотроп сохраняется вплоть до крит. давления, при этом содержание спирта в азеотропе возрастает от 7,6 мол.% (при атмосферном давлении) примерно до 50 мол.%. В. К.

9Б357. **Равновесие пар — жидкость смесей бензола и 2,2,4-триметилпентана.** Weissman Stanley, Wood Scott E. Vapor-liquid equilibrium of benzene-2,2,4-trimethylpentane mixtures. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 1153—1160 (англ.).—С помощью циркуляционного прибора Скэтчарда исследовано равновесие жидкость — пар в системе 2,2,4-триметилпентан — бензол при 35—70°. Состав определялся по плотности. Опытные данные проверены по методу Редлиха и Кистера. В системе имеются значительные положительные отклонения от закона Рауля, приводящие к образованию азеотропа в области высоких конц-ий бензола. Рассчитаны хим. потенциалы компонентов с учетом объема жидкости и неидеальности паровой фазы, а также определены избыточные термодинамич. функции. Рассчитанные по методу Скэтчарда — Гильдебранда значения энергии смешения при постоянном объеме, как и для многих других систем, ниже экспериментальных. В. Коган

9Б358. **Фазовые равновесия жидкость — газ в системах циклогексан — двуокись углерода и циклогексан — закись азота.** Кричевский И. Р., Сорина Г. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1420—1424 (рез. англ.).—Изучены фазовые равновесия в системах циклогексан — двуокись углерода и циклогексан — закись азота, политермич. методом при т-рах от 200 до 260° и давлениях до 150 *атм*. В запаянных ампулах исследована зависимость мольного объема v от т-ры t при трех значениях мольной доли N циклогексана (0,8; 0,6; 0,465). Для каждого состава найдены значения крит. т-р и объемов. По эксперим. кривым $t - v$ построены изотермы $v - N$ через каждые 10° обнаруженное совпадение изотерм $v - N$ для обеих систем авторы объясняют равенством мол. весов CO и N_2O и близостью их крит. параметров. В системе $C_6H_6 - CO_2$ обнаружена закономерность (правило совпадения линий нод), заключающаяся в том, что линия нод, проходящая через заданную фигуративную точку, не изменяет своего направления при переходе от одной т-ры к другой. С. Бык

9Б359. **Термодинамическая теория критических явлений в трехкомпонентных системах. III. О форме спинодали в критической точке трехкомпонентной системы.** Сторонкин А. В., Русанов А. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 977—982 (рез. англ.).—В предыдущей работе (сообщение II, РЖХим, 1961, 4Б342) было проведено исследование спинодали в бинарной системе. Тот же вопрос разбирается применительно к тройной системе. Дано ур-ние кривой, выражающей положение спинодали в тройной системе при постоянстве давления и т-ры. Найдено, что на изотермо-изобарич. диаграмме тройной системы спинодаль соприкасается с бинодалью в крит. точке. Предложены ур-ния, определяющие форму спинодали как при постоянном давлении, так и при постоянной т-ре в крит. точке трехкомпонентной системы. Ф. Перельман

9Б360. **Фазовая диаграмма и диссоциация соединения.** Kitano Mitsugu. «Канадзава дайгаку кёику гакубу киё, Bull. Fac. Educ. Kanazawa Univ.», 1960, № 8, 137—141 (японск.; рез. англ.).—Даны виды диаграмм состояния систем, имеющих диссоциирующие соединения. Д. А.

9Б361. **Пересчет свойств тройных систем на измененные значения параметров.** Nývlt Jaroslav, Gottfried Jaroslav, Jäger Lubomír. Přepočet vlastností ternárních systémů na změněné hodnoty parametrů. «Chem. průmysl.», 1960, 10, № 7, 341—343 (чешск.) —Описывается метод, позволяющий производить приблизительные расчеты свойств тройных систем в зависимости от переменных параметров, если для тройной системы известны данные только лишь при одном значении параметра, а для двух бинарных систем известны данные при различных значениях параметров. Метод был опробован на данных равновесия тройной системы $(NH_4)_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O$, имеющей значение для промышленной кристаллизации соли Мора. Расчетные данные и фактич. эксперим данные взаимно согласуются с максим. отклонением конц-ии $\delta_{x_3} = \pm 0{,}03$. Резюме авторов

9Б362. **Предсказание свойств многокомпонентных систем по данным для бинарной системы.** Nývlt Jaroslav. Odhad vlastností polykomponentních systémů z binárních dat. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 9,

463—465 (чешск.; рез. русск., англ.).—Выведены ур-ния для предсказывания свойств четырехкомпонентной системы по данным, полученным для бинарной системы, и обобщены для систем с числом компонентов *n*. Метод применим для ряда равновесных и неравновесных свойств системы и дает результаты, точность которых, как правило, достаточна для технич. практики. Метод пригоден для корреляции эксперим. данных для многокомпонентных систем. Из резюме автора

9Б363. **Обменные ряды галогенид-сульфатных взаимных систем.** Бергман А. Г., Бухалова Г. А., Бакумская Е. Л., Гладущенко В. А. «Тр. Ростовск.-н/Д. инж.-строит. ин-та», 1960, вып. 10, 26—32.—Представлены в виде таблиц или графически объединые ряды тройных взаимных систем типа M^+, M^{2+} ‖ X, SO_4 и M^{2+}, M'^{2+} ‖ X, SO_4 (где M^+, M^{2+} и M'^{2+} — ионы одно- и двухвалентного металла, X — галогенидный ион), характеризующие зависимость состояния обменного равновесия в системе от величины условного термохим. эффекта р-ции обмена (*Q*). Катионные ряды фторид-сульфатных и хлорид-сульфатных взаимных систем не совпадают. Системы с величиной *Q*, близкой к нулю, являются обратимо-взаимными, а при наличии комплексообразования — адиагональными или адиагональными с подчиненной диагональю. С возрастанием *Q* появляются необратимо-взаимные системы, а затем системы с расслоением. Е. Банашек

9Б364. **О компонентном анализе бинарных систем по ослаблению γ-излучения.** Меркулов В. С., Климушев А. В. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 6, 1373—1376 (рез. англ.).—Дается теория метода компонентного анализа различных смесей, эмульсий, р-ров и хим. соединений, основанного на ослаблении интенсивности γ-излучения, после прохождения через образец. Зная коэф. ослабления компонентов системы и коэф. ослабления оболочки, можно составить ур-ние, которое позволит определить конц-ию исследуемого компонента на основе эксперим. данных по ослаблению γ-излучения в системе. Ф. Перельман

9Б365. **К исследованию системы гафний — водород.** Espagno Lucien, Azou Pierre, Bastien Paul. Contribution à l'étude du système hafnium — hydrogène. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 26, 4352—4354 (франц.).—Аналогично проведенным ранее исследованиям по системе Zr — H (РЖХим, 1960, № 4, 12583; № 15, 60333) исследован процесс растворения H_2 в Hf. На диаграмме состав — температура имеются две изотермич. площадки: 950° ($HfH_{0,2}$ — $HfH_{0,5}$) и 400° (~$HfH_{1,7}$). В отношении кинетики поглощения H_2 имеется значительное сходство между свойствами Hf и Zr. Расширение образцов Hf при насыщении их H_2 описывается кривой, полученной для Zr. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа. Чистый Hf: гексагон., *a* 3,206 A; *c* 5,067 A. $HfH_{1,64}$: куб. гранецентрир. *a* 4,702 A. Составу HfH_1 отвечает тетрагон. решетка, *a* 4,70 A; *c* 4,68, обратимо переходящая в кубическую при 85—100°. В области устойчивости куб. формы параметр решетки является функцией содержания водорода. Ю. Варшавский

9Б366. **Исследование диаграммы состояния системы Bi — Se.** Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Харитонович К. Ф. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 2011—2016.—Исследована система Bi — Se в пределах от 0 до 37% Se методами изучения микроструктуры, термич. анализа и измерения электропроводности и термо-э.д.с. Найдено новое соединение, близкое по составу к Bi_2Se, образующееся по перитектич. р-ции при т-ре 468°. На основе соединения BiSe образуется область твердых р-ров в пределах конц-ий 21—32% Se. Этой области отвечает перитектич. р-ция при т-ре 607°. Кривые изменения свойств показывают небольшую растворимость Bi и Se в соединении Bi_2Se_3. Резюме авторов

9Б367. **О высокотемпературных модификаци[ях] хрома и диаграмме состояния хром — железо при в[ы]соких температурах в области, богатой хромом.** Григорьев А. Т., Соколовская Е. М., Симанов Ю. П., Соколова И. Г., Максимова М. В., Пятигорская Л. И. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № [9,] 2136—2138.—Методами термич. анализа, микроструктуры, твердости и электросопротивления на диаграмме состояния системы Cr — Fe установлены четы[ре] области твердых р-ров, образованных на основе ε-, [δ-,] γ-, β-модификаций Cr и трех двухфазных областей, которые исходят из точек взаимных переходов модификаций Cr: 1830° (ε ⇄ δ); 1650° (δ ⇄ γ) и ~13[..] (γ ⇄ β). Рентгеновскими исследованиями установле[но,] что ε- и γ-модификации имеют решетки куб. объем[но]центрир., β-модификация — куб. гранецентрир., а δ-мо[]дификация — гексагон. решетку. Из резюме автор[ов]

9Б368. **Диаграмма состояния системы цирконий — бериллий.** Емельянов В. С., Годин Ю. Г., Е[в]стюхин А. И., Русаков А. А. «Атомн. энергия», 1960, 9, № 1, 33—38.—Методами металлографич., т[ер]мич. и рентгеновского качеств. фазового анализов [и] измерением твердости исследована система Zr — Be [и] построена диаграмма ее состояния. В системе уст[а]новлено наличие промежуточных фаз: $ZrBe_2$, $ZrBe_{[..]}$, $ZrBe_9$ и $ZrBe_{13}$. Первые три соединения образуются [по] перитектич. р-циям при 1235, 1475 и 1555° соотве[т]ственно, последнее соединение плавится с открыт[ым] максимумом при 1645°. При 965° и 5 вес.% Be меж[ду] $ZrBe_2$ и Zr образуется эвтектика. Добавки Be к [Zr] ведут к понижению т-ры α — β-превращения и обр[а]зованию эвтектоида при 800°. Растворимость Be [в] α-Zr составляет < 0,1 вес.%, а в β-Zr < 0,3%. Раств[о]римость Zr в Be 0,3%. Резюме автор[ов]

9Б369. **Система гафний — германий.** Nowot[ny] H., Benesovsky F., Schob O. Ein Beitrag z[um] System: Hafnium — Germanium. «Monatsh. Chem.», 19[60,] **91**, № 2, 270—275 (нем.).—Образцы сплавов Hf — [Ge] с 5—66,6 ат.% Ge, изготовленные как методами пор[ош]ковой металлургии, так и выплавленные в атмосф[ере] Ar, исследованы с помощью рентгенографич. и мет[ал]лографич. (только плавленые образцы) методов а[на]лиза. Установлено существование наряду с тверд[ым] р-ром α на основе Hf и ранее известными фаза[ми] Hf_5Ge_3(C, O) со структурой типа $D8_8$ (ориентиров[оч]ная т-ра плавления выше 2000°) и $HfGe_2$ с решет[кой] типа $ZrSi_2$, новая фаза Hf_2Ge с решеткой типа *C* 1[6 с] параметрами *a* 6,57 kX. *c* 5,36 kX. Hf_2Ge образуе[тся,] по-видимому, по перитектич. р-ции — *L* + $Hf_5G[e_3]$. В пробах, содержащих 50 ат.% Ge, установлено на[ли]чие фазы HfGe, определить параметры решетки ко[то]рой не удалось. Твердого р-ра на основе Ge в дан[ном] исследовании не обнаружено. Л. Швед[ова]

9Б370. **К вопросу о структуре электроосажден[ных] сплавов системы Cu — Sn.** Крыжановский А. [] «Научн. зап. Физ.-матем. фак. Одесск. гос. пед. ин[-та»,] 1958, 22, № 1, 81—86.—С точки зрения соответст[вия] структуры электроосажденных сплавов равновес[ной] диаграмме состояния рентгенографич. методом иссл[е]довались электроосажденные сплавы Cu — Sn. Най[де]но, что предельная растворимость Sn в Cu 14%. Спла[]вы с 14—17,8% Sn являются пересыщ. твердым р-р[ом] Sn в Cu. Сплав с 17,8% Sn является двухфазным. Д. []

9Б371. **Сплавы системы бор — кремний — угле[род].** Портной К. И., Самсонов Г. В., Солонни[ко]ва Л. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 20[..—] 2041.—Проведены микроскопич., рентгеновское, ми[кро]дюрометрич. и хим. исследования, а также измере[ния] т-р плавления и электрич. свойств сплавов разр[езов] B_4C — Si и SiC — B тройной системы B — Si — C. [Об]наружено существование двух тройных соедине[ний] B_5SiC_2 и $B_3Si_2C_2$, обладающих высокой твердостью, [до]ходящей для первого из них до 7000 *кг/мм*², жаро[проч]ностью и стойкостью против действия к-т и их смо[]

Показано, что сплавы исследованных разрезов обладают полупроводниковыми свойствами, причем термо-э.д.с. обнаруженных соединений достигает 150—200 *мв/град.* Резюме авторов

9Б372. Диаграмма плавкости системы алюминий — медь — литий. Михеева В. И., Стерлядкина З. К., Крюкова О. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 8, 1788—1795.—Построена диаграмма плавкости системы Al — Cu — Li до 75 ат.% Cu + Li. Найдены две тройные инконгруэнтно плавящиеся фазы: *S* — фаза соединения Al_2CuLi и *T* — тройная фаза, область однородности которой близка к составу Al_6CuLi_3. Тройная эвтектика, отвечающая совместной кристаллизации алюминиевого твердого р-ра, фазы θ (Al_2Cu) и фазы *S* при 526° отвечает конц-ии 73% Al, 18,6% Cu и 8,4 ат.% Li. Найдено 8 нонвариантных точек перехода. Из резюме авторов

9Б373. Исследование физико-химических свойств сплавов тройной системы титан — ванадий — ниобий. Корнилов И. Н., Власов В. С. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 2017—2024.—Проведено исследование электросопротивления, термич. расширения и твердости сплавов двойной системы Ti — Nb и тройной системы Ti — V — Nb и построены соответствующие диаграммы состав — свойство. Д. А.

9Б374. Влияние фактора времени на характер диаграммы состав — жаропрочность сплавов пятикомпонентной системы Ni — Cr — W — Ti — Al. Корнилов И. И., Пряхина Л. И., Ожимкова О. В. В сб. «Исслед. по жаропрочн. сплавам». Т. 6. М., АН СССР, 1960, 278—283

9Б375. Эвтектическая кристаллизация серого чугуна. Бунин К. П., Таран Ю. Н. В сб.: «Кристаллизация металлов». М., АН СССР, 1960, 180—191

9Б376. Ликвация в процессе затвердевания стального слитка. Božić Branko I. Seigerungen beim Erstarrungsvorgang des Stahlblockes. «Гласник хем. друштва», 1958—1959, 23—24, № 3-4, 191—210 (нем.; рез. сербо-хорв.)

9Б377. Несмешиваемость жидких фаз в силикатных системах. Glasser F. P., Warshaw I., Roy R. Liquid immiscibility in silicate systems. «Phys. and Chem. Glasses», 1960, 1, № 2, 39—45 (англ.; рез. нем., франц.).—На основании литературных данных, в том числе результатов, полученных авторами для ряда бинарных силикатных систем, показано, что имеется линейная зависимость для ионов одной валентности между протяженностью области несмешиваемости жидкостей и ионным потенциалом (*Z*/*r*) второго катиона. При знании т-ры плавления второго окисла, координационного числа и т. д. такая корреляция может быть использована для предсказания характера фазовой диаграммы при т-рах ликвидуса. На основании полученного графика предсказаны области несмешиваемости в двойных системах $ZrO_2 — SiO_2$, $HfO_2 — SiO_2$, $UO_2 — SiO_2$ и $ThO_2 — SiO_2$; первичными фазами, кристаллизующимися в области расслаивания, должны быть ZrO_2, HfO_2, UO_2 и ThO_2 соответственно. Из резюме авторов

9Б378. Образование твердого раствора NiO — Li_2O по реакции в твердой фазе. Iida Yoshio, Ozaki Shunro, Shimada Kenzo. «Натоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Rpts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya», 1960, 9, № 6, 266—270 (японск.; рез. англ.).—Методом пламенной фотометрии и измерением электросопротивления изучено образование твердого р-ра NiO — Li_2O по р-ции в твердой фазе из NiO и Li_2CO_3. Образование твердого р-ра начинается при 300°, причем при 800—1000° кол-во растворенного Li_2O достигает максимума и уменьшается при дальнейшем увеличении т-ры за счет испарения Li_2O из твердого р-ра. Кол-во растворенного Li_2O при 600—700° выражается ур-нием $A = kt^{1/4}$, где *t* — время нагрева, *k* — константа, вычисляемая по ур-нию Аррениуса. Энергия активации растворения Li_2O в NiO равна ~115 *ккал/моль.* Резюме авторов

9Б379. Влияние парциального давления кислорода на концентрационную зависимость электросопротивления в системе MgO — Cr_2O_3. Еременко В. Н., Листовничий В. Е. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 2056—2060.—Зондовым методом измерено уд. электросопротивление образцов системы MgO — Cr_2O_3 в атмосфере воздуха и в вакууме ~10^{-5} *мм* рт. ст. при т-рах до 1000°. Сделано заключение, что изменение равновесного парц. давления кислорода (в том случае, если это не приводит к появлению новых фаз) не изменяет общего характера концентрационной зависимости электросопротивления, определенного ранее (РЖХим, 1958, № 1, 402); электросопротивление при этом может изменяться на несколько порядков. Сделан вывод, что исследование электропроводности окисных систем может служить чувствительным методом физ.-хим. анализа. Из резюме авторов

9Б380. О тройной системе $Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2$. Манвелян М. Г., Абрамян А. В., Абрамян А. А. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 59—70.—Проведен синтез соединений $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ из андалузита, кианита, нефелинового концентрата и отдельных окислов. Д. А.

9Б381. Фазовые равновесия в ферритной области системы FeO — MgO — Fe_2O_3. Paladino A. E. Phase equilibria in the ferrite region of the system FeO — MgO — Fe_2O_3. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 4, 183—191 (англ.).—Исследованы фазовые равновесия в ферритной области системы FeO — MgO — Fe_2O_3 при т-рах до 1300° и давлениях кислорода от 0,01 до 1,0 *ат.* Найдено, что фаза со структурой шпинели может существовать при недостатке кислорода в богатой магнием области системы. Mg^{2+} может заменять Fe^{2+} в Fe_3O_4 за пределами «стехиометрического» $MgFe_2O_4$, отвечая ф-ле $(MgO)_xMgFe_2O_4$, где $x = 0{,}092 \pm 0{,}004$, и не зависит от т-ры. В поле шпинели нет однофазной области, отвечающей $MgFe_2O_4$. Постоянная решетка шпинели зависит от распределения катионов; изменение распределения катионов с т-рой зависит от содержания Mg в шпинели. Из резюме автора

9Б382. Растворение избытка окиси железа в Ni — Zn-феррите. Латш В. В., Минаев Н. Г., Сомин Б. Х., Степина Н. Э. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 9, 2191—2198.—При нагревании Ni — Zn-ферритов с избытком Fe_2O_3 в воздушной среде избыток Fe_2O_3 диссоциирует до магнетита, образующего с ферритом непрерывный ряд твердых р-ров (Fe — Ni — $ZnFe_2O_4$). В зависимости от колич. соотношения феррита и Fe_2O_3 т-ра полной диссоциации избытка окиси железа до Fe_3O_4 смещается от 1450 для чистой Fe_2O_3 до почти 900° при малом избытке окиси железа. При охлаждении в воздушной атмосфере растворенный в феррите магнетит частично или полностью окисляется либо до γ-Fe_2O_3, образующей с ферритом твердые р-ры вычитания, либо до α-Fe_2O_3, выделяющейся в виде второй фазы. Образование твердого р-ра γ-Fe_2O_3 в феррите возможно лишь за счет окисления растворенного в феррите магнетита при пониженных т-рах. Из резюме авторов

9Б383. О фосфатах алюминия. Диаграмма равновесия $P_2O_5 — Al_2O_3 — H_2O$ при 60°. Martin René, Duc-Maugé Cyrille, Guérin Henri. Sur les phosphates d'aluminium. Diagramme d'équilibre $P_2O_5 — Al_2O_3 — H_2O$ à 60°. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 851—856 (франц.).—Система $P_2O_5 — Al_2O_3 — H_2O$ исследована методом остатков (по Шрейнемакеру) при 60°. Для приготовления смесей использовались H_3PO_4, Al_2O_3 и H_2O. Время достижения равновесия при содержаниях $P_2O_5 > 58\%$ ~1 месяца; при $P_2O_5 < 45\%$ до

1 года. В этой последней области диаграммы вес осадка не должен превышать 5% от веса смеси; в противном случае образуется компактная масса, равновесие в которой практически недостижимо. Разделение фаз производилось путем центрифугирования и последующего фильтрования. Описана методика анализа осадка; точность анализа заметно снижалась из-за неполноты разделения фаз. Результаты использованы для построения диаграммы равновесия $P_2O_5 — Al_2O_3 — H_2O$ в пределах до 80% P_2O_5 и до 40% Al_2O_3. Охарактеризованы четыре новые соли: $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 6H_2O$ (I); $Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5H_2O$ (II): $Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O$ (III) и $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$ (IV). Область устойчивости I — P_2O_5 56%. II устойчив в интервале 56,1%—54,4% P_2O_5, III устойчив при 54,4% $> P_2O_5 >$ 37%. Приведены данные по термич. разложению I, II, III и IV. Дегидратация I происходит в интервале 150—450°. При 100° III превращается в тригидрат, теряющий оставшуюся воду при 200°. II превращается в тригидрат при 150°. При этой же т-ре полностью дегидратируется IV. Окончательным продуктом пиролиза во всех случаях является $AlPO_4$, не разлагающийся даже при 1300°.

Ю. Варшавский

9Б384. **Исследование метастабильных равновесий в системе $CaO — P_2O_5 — H_2O$.** Позин М. Е., Копылев Б. А., Ван Ли-шэн. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1482—1491.—Исследованы метастабильные равновесия в системе $CaO — P_2O_5 — H_2O$ в интервале 25—100° и конц-иях P_2O_5 5,4—63,5% изотермич. и политермич. методами. Данные важны для технологии получения простых и двойных суперфосфатов. Степень пересыщения (СП) р-ров, равновесных с монокальцийфосфатом с понижением т-ры от 100 до 25°, растет в ~10—20 раз. СП р-ров, равновесных с дикальцийфосфатом, характеризуется максимумом и минимумом; от 25 до 40° СП резко растет, от 40 до 75° понижается, а от 75 до 100° снова растет. Различная зависимость от т-ры СП р-ров, равновесных с моно- и дикальций фосфатом объясняется уменьшением вязкости жидкой фазы и разным по знаку температурным коэф. растворимости образовавшихся фосфатов.

Е. Банашек

9Б385. **Точки плавления и кипения хлористого бериллия и исследование системы $NaCl — BeCl_2$.** Furby E., Wilkinson K. L. The melting and boiling points of beryllium chloride and an investigation of the NaCl/ /$BeCl_2$ system. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1—2, 123—126 (англ.).—Термографическим методом определены т-ра плавления (399 ± 1°) и т-ра кипения (482,5 ± 1°) $BeCl_2$ и исследована плавкость системы $BeCl_2 — NaCl$. Результаты близки к полученным ранее данным (Schmidt J. M., «Bull. Soc. Chem.», 1926, 39, 1686). Подтверждено образование инконгруэнтно плавящегося соединения $BeCl_2 \cdot 2NaCl$ с т-рой перитектики 315°. Эвтектика с $BeCl_2$ соответствует 55 мол.% $BeCl_2$ и 210°.

С. Стефанюк

9Б386. **О некоторых закономерностях, наблюдаемых в кривых температура кристаллизации — состав. 2. Факторы, влияющие на эвтектическую температуру в системах галогениды — карбонаты щелочных металлов.** Джоглев Д. Върху някои закономерности, наблюдавани при криви т. кр. състав. 2. Фактори, които, влияят върху евтектичната температура при системи алкални халогениди — алкални карбонати. «Годишник Маш.-електротехн. ин-т», 1958, (1959), 5, № 1, 99—108 (болг.; рез. нем.).—На основании литературных данных рассмотрены системы $NaX — Na_2CO_3$, $KX — K_2CO_3$ и $KX — Na_2CO_3$ и выведены ур-ния кривых плавкости, хорошо описывающих эксперим. данные.

Д. А.

9Б387. **Фазовые равновесия в системах $CsF — LiF$, $CsF — NaF$ и $CaF_2 — LiF$.** Deadmore Daniel L., Machin James S. Phase relations in the systems CsF — LiF, CsF — NaF and CaF_2 — LiF. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 6, 824—825 (англ.).—Методом термич. анализа исследованы системы CsF — LiF, CsF — NaF и CaF_2 — LiF. В системе LiF — CsF обнаружена перитектика при ~54 мол.% CsF и 488 ± 5°; эвтектика (т. пл. 470 ± 5°) содержит 64 мол.% CsF. Системы NaF — CsF и LiF — CaF_2 образуют эвтектики с т. пл. 610 ± 5° (~76 мол.% CsF) и 760 ± 5° (~77 мол.% LiF). Рентгеноструктурные исследования закаленных в Hg сплавов показали существование новой фазы в системе CsF — LiF, вероятно CsF · LiF. Твердых р-ров во всех исследованных системах не было найдено.

И. Рыс...

9Б388. **Физико-химический анализ систем, имеющих значение с точки зрения производства алюминия. I. Диаграмма состояния системы $CaF_2 — NaCl$. II. Диаграмма состояния системы $Na_3AlF_6 — CaF_2 — NaCl$. III. Ликвидус криолитового угла системы $Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — CaF_2 — NaCl$.** Matiašovský K., Malinovský M. Fyzikálno-chemická analýza niektorých sústav dôležitých z hl'adiska výroby hliníka (I), fázový diagram sústavy CaF_2 — NaCl. II. Fázový diagram sústavy $Na_3AlF_6 — CaF_2$ — NaCl. III. Likvidus kryolitivého uhla sústavy $Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — CaF_2$ — NaCl. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 4, 258—264; № 5, 353—364; № 8, 551—5.. (словацк.; рез. русс., нем.).—*I.* Методом термич. анализа исследована система CaF_2 — NaCl и построена соответствующая диаграмма состояния. Определены точный состав эвтектики и эвтектич. т-ра (3,3 мол.% NaCl, 96,7 мол.% CaF_2; 780°). Рентгеновский фазовый анализ показывает, что система CaF_2 — NaCl является простой эвтектич. системой.

II. Методами термич. анализа и визуальным исследована система Na_3AlF_6 (I) — CaF_2 — NaCl. Проверены диаграммы состояния двойных систем I — CaF_2, I — NaCl и CaF_2 — NaCl. Подтвердилось, что все три двойные системы являются простыми эвтектич. системами. Определены состав эвтектики и эвтектич. т-ра: система I — CaF_2: 50,5 мол% I; 940°; система I — NaCl: 11,0 мол.% I; 737°; система CaF_2 — NaCl: 3,3 мол.% CaF_2; 780°. Построена диаграмма состояния системы I — CaF_2 — NaCl. Определено, что эта система является простой эвтектич. системой. Состав эвтектики — 11,5 мол.% I, 1,0 мол.% CaF_2, 87,5 мол.% NaCl. Эвтектич. т-ра 730°.

III. Теми же методами изучен криолитовый угол системы I — $Al_2O_3 — CaF_2$ — NaCl. Проверен ликвидус системы I — Al_2O_3, подтверждено, что это простая эвтектич. система с эвтектикой при 15,7% Al_2O_3 и 93.. Построен ликвидус криолитового угла системы I — $Al_2O_3 — CaF_2$ — NaCl. Установлено, что NaCl понижает т-ру первичной кристаллизации сплавов системы I — Al_2O_3 в области первичной кристаллизации I. Влияние CaF_2 на понижение т-ры первичной кристаллизации является меньшим, чем влияние NaCl. Растворимость Al_2O_3 в сплаве понижается с возрастающей конц-ией NaCl и CaF_2.

Резюме авторов

9Б389. **Химические свойства расплава эвтектики LiCl — KCl. II. Взаимодействие с серой, сульфидами, сульфитами, сульфатами.** Delarue Guy. Propriétés chimiques dans l'eutectique LiCl — KCl fondu. II. Soufre, sulfures, sulfites, sulfates. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 906—910 (франц.).—Продолжено исследование хим. р-ций в эвтектич. расплаве (ЭР) LiCl — KCl (РЖХим, 1961, 4Б376). Характер продуктов устанавливался либо по видимым эффектам (изменение цвета ЭР, выделение газов, образование осадков), либо путем хим. анализа охлажд. расплава. Сульфиды щел. и щел.-зем. металлов, Mg(2+), Mn(2+), Tl(1+) растворимы в ЭР. Соли Zn(2+), Cd(2+), Ni(2+), Co(2+), Ag(1+), Sn(2+), Sb(3+), Bi(3+), Pd(2+), Pt(2+), Cu(1+), Fe(2+), Ce(3+), Pb(2+) нерастворимы. Добавление Na_2S к р-рам, содержащим катионы Cu^{2+}, Fe^{3+}, Au^{+} и Hg^{2+}, сопровождается окислением S^{2-} до свободной серы с одновременным образованием Cu_2S, FeS, колл. золота и паров ртути соответственно. Присутствие растворенной серы сообщает ЭР голубую окраску. При наличии избытка катиона-окислителя

сера окисляется до S_2Cl_2: $2Au^+ + 2S + 2Cl^- \rightarrow S_2Cl_2 + 2Au$. Окисление S^{2-} может быть использовано для сдвига равновесия $MS \rightleftarrows M^{2+} + S^{2-}$ и перевода в р-р малорастворимых сульфидов: $MS + 2Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+ + M^{2+} + S$. Другой способ сдвига равновесия растворимости основан на образовании комплексов ионом M^{2+}. При наличии в р-ре анионов O^{2-} окисление S^{2-} приводит к образованию SO_2 и SO_4^{2-}. Хромовый ангидрид окисляет S^{2-} до SO_3^{2-}; при избытке окислителя сульфиты окисляются в сульфаты. Растворенная в ЭР сера может быть восстановлена металлами до S^{2-} и окислена до S_2Cl_2. В присутствии O^{2-} окисление сопровождается образованием SO_2 и SO_4^{2-}. Растворимые в ЭР сульфиты образуют лишь те катионы, которым отвечают растворимые сульфиды. Остальные соли разлагаются по ур-ниям: $4SO_3^{2-} \rightleftarrows 3SO_4^{2-} + S^{2-}$ (1) и $SO_3^{2-} \rightleftarrows SO_2 + O^{2-}$ (2). Равновесие (1) сдвигается вправо при введении в р-р, содержащий SO_3^{2-}, катионов, образующих нерастворимые сульфиды, или катионов-окислителей. Сдвиг вправо равновесия (2) достигается путем образования нерастворимых окислов или окисления O^{2-} до O_2. При добавлении Na_2SO_3 к р-ру, содержащему Hg^{2+}, р-ция идет по необычной схеме: $2SO_3^{2-} + Hg^{2+} \rightarrow SO_2 + Hg + SO_4^{2-}$. Сульфиты легко восстанавливаются свободными металлами с одновременным выпадением осадков сульфида и окисла. Катионы-окислители в присутствии O^{2-} и хромовый ангидрид окисляют SO_3^{2-} в SO_4^{2-}. Большинство сульфатов растворимо в ЭР. Исключение составляют $Al_2(SO_4)_3$ и $Ti(SO_4)_2$, разлагающиеся с выделением SO_3. $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_4$ и $Na_2S_4O_6$ разлагаются при соприкосновении с ЭР, выделяя свободную серу. Одновременно образуются S^{2-}, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} в различных соотношениях. В случае гидросульфита обнаружено выделение SO_2. Исследовано также поведение $Na_2S_2O_7$, $KHSO_4$ и $K_2S_2O_8$ при растворении в ЭР. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 4Б376. Ю. Варшавский

9Б390. О сложном комплексообразовании в четверной взаимной системе из хлоридов и сульфатов лития, натрия и калия. Акопов Е. К., Бергман А. Г. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 6, 1257—1266.—Изучена четверная взаимная система Li, Na, K ‖ Cl, SO_4 визуально-политермич. методом. В результате исследования 25 внутренних сечений призмы найдено 318 нонвариантных и моновариантных точек. Как на гранях так и внутри призмы образуются соединения: $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, $2Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, $LiCl \cdot NaCl$. У $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ найдено превращение 1-го рода. В системе Li, Na, K ‖ SO_4 найдены границы внутренних полей, отвечающих кристаллизации тройных сульфатов. В четверной системе Li, Na, K ‖ Cl, SO_4 определены поля кристаллизации четверных гетерогенных соединений, содержащих все 5 ионов. Соли Li и Na в четверной системе неизоморфны. Прослежено влияние р-рителей на образование комплексных соединений сульфатов. Е. Банашек

9Б391. Внутренние сечения через призму состава системы Na, K ‖ CrO_4, BO_2, B_4O_7. Вартбаронов О. Р., Бергман А. Г. «Тр. Ростовск.-н/Д. ин-та инж. ж.-д. трансп.», 1959, вып. 28, 169—180.—Визуально-политермическим методом изучены внутренние сечения призмы системы Na, K ‖ CrO_4, BO_2, B_4O_7. Стабильное сечение $Na_2B_4O_7$ (I) — K_2CrO_4 (II) — $Na_2(BO_2)_2$ (III) характеризуется наличием конгруэнтно плавящихся соединений $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ и $4Na_2O \cdot 7B_2O_3$, тройной эвтектич. точки при 690° и 6% III, 9,4% II, 84,6% I, переходных точек при 734 и 758°. В нестабильном сечении II — $K_2B_4O_7$ (IV) — III установлено соединение неопределенного состава и тройные моновариантные точки при 680° и 7% I, 34,8% III, 58,2% IV и при 726° и 20% II, 50% III и 30% IV. В нестабильном сечении II — I — $K_2(BO_2)_2$ (V) найдены тройные моновариантные точки при 690° и 15% II, 8,5% V и 76,5% I, при 712° и 10% II, 45% V, 45% I. Проведенные исследования позволили установить отсутствие хим. взаимодействия хроматов (Хр) с мета- (МБ) и тетраборатами (ТБ); полную взаимную растворимость МБ с Хр и с ТБ и расслоение в расплавах ТБ с Хр. Е. Кривовязов

9Б392. Наружные элементы призмы состава системы Na, K ‖ CrO_4, BO_2, B_4O_7. Вартбаронов О. Р., Бергман А. Г. «Тр. Ростовск.-н/Д. ин-та инж. ж.-д. трансп.», 1959, вып. 28, 156—168.—Визуально-политермическим методом исследованы бинарные системы: Na_2CrO_4 (I) — K_2CrO_4 (II), $Na_2B_4O_7$ (III) — $K_2B_4O_7$ (IV), $Na_2(BO_2)_2$ (V) — $K_2(BO_2)_2$ (VI), дающие непрерывные ряды твердых р-ров с минимумами соответственно при 752, 838 и 668°; I—V, I—III, II—VI, II—IV (являющиеся эвтектическими с т-рами эвтектик соответственно 752, 715, 830, 756°; III—V, IV—VI, образующие инконгруэнтно плавящиеся соединения, первая $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$ (VII) и $4Na_2O \cdot 7B_2O_3$ (VIII) с точками перехода 792 и 863°, вторая $2K_2O \cdot 3B_2O_3$ (778°). Изученная тройная система II—IV—VI характеризуется наличием области расслоения внутри поля II и эвтектик при 748° (52,5 экв.% IV, 16,6% II, 30,9% VI) и при 794° (27,5% IV, 27,5% II, 45% VII). В системе I—III—V найдены поля кристаллизации компонентов, соединений VIII, VII, область расслоения, тройная эвтектика при 680° и 28,4% I, 59,6% III и 12% V, тройные переходные точки при 684 и 721°, проходная точка при 714°. В необратимо-взаимной системе Na, K ‖ CrO_4, BO_2 в результате изучения диагональных и 15 внутренних разрезов найдена тройная эвтектич. точка при 774° и 38% V, 23,3% VI и 38,7% II. Показано наличие областей кристаллизации V, VI, твердых р-ров I и II и малоустойчивого соединения V с VI. При изучении диагональных и 25 внутренних разрезов обратимо-взаимной системы Na, K ‖ CrO_4, B_4O_7 показано образование двух изолированных областей расслоения. Е. Кривовязов

9Б393. Изучение реакции осаждения основных сульфатов меди аммиаком. Киракосян А. К., Стогова А. В. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 2088—2094.—Изучено взаимодействие $CuSO_4$ с аммиаком в водн. среде при 25°. Показано, что составы продуктов взаимодействия между этими в-вами зависят от их конц-ии и мол. отношения в исходной смеси. В системе кристаллизуются два типа основных сульфатов меди переменного состава: $CuSO_4 \cdot nCu(OH)_2 \cdot xH_2O$ и $CuSO_4 \cdot nCu(OH)_2 \cdot sNH_3 \cdot xH_2O$. При $NH_3 : CuSO_4 = 1,5$ в исходной смеси медь практически полностью осаждается из р-ров, в виде основных сульфатов.

Резюме авторов

9Б394. О взаимодействии сернокислого кадмия с аммиаком в водной среде. Киракосян А. К., Елисеев А. А. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 2095—2101.—Изучено термич. и рентгенографич. методом анализа два ряда основных сульфатов кадмия $CdSO_4 \cdot nCd(OH)_2 \cdot xH_2O$ и $CdSO_4 \cdot nCd(OH)_2 \cdot sNH_3 \cdot xH_2O$. Показано, что с изменением основности, а также кол-ва воды и аммиака в составе этих солей происходит изменение их термич. устойчивости и параметров кристаллич. решетки. При нагревании соединений второго ряда полное удаление воды совершается при одинаковой т-ре (400—405°), а разложение в промежуточных стадиях происходит при различных температурах.

Резюме авторов

9Б395. Четверная взаимная система $Na^+ - K^+ \| Cl^- - HCO_3^- - H_2O$ при 25 и 40° С. Ни Ши-шэн, Богоявленский П. С. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica», 1960, 26, № 2, 61—72 (кит.; рез. русск.).—Изучены изотермы 25 и 40° растворимости тройной системы $KCl - KHCO_3$ (I) — H_2O. В системе не найдено тройных соединений и твердых р-ров. При тех же т-рах исследована растворимость в системе Na, K ‖ Cl, HCO_3—H_2O. Тройных соединений не найдено. Имеются две тройные эвтоники, где в равновесии соответственно находятся NaCl, KCl и $NaHCO_3$ (II); KCl, I, II. Стабильной парой солей являются KCl и II. Р. А.

9Б396. Исследование систем $MnCl_2 — LiCl — CH_3OH$ и $ZnCl_2 — LiCl — CH_3OH$ методами физико-химического анализа. Дейч А. Я. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 2111—2114.—Изучены системы $MnCl_2 — LiCl — CH_3OH$, $ZnCl_2 — LiCl — CH_3OH$ по данным плотности, вязкости и поверхностного натяжения (первая из систем — также и по оптич. плотности). В системе $MnCl_2 — LiCl — CH_3OH$ обнаружено незначительное взаимодействие компонентов. В системе $ZnCl_2 — LiCl — CH_3OH$ обнаружено легко диссоциирующее мол. соединение, которое по данным объемных изменений, а также по отклонению от аддитивности плотностей, логарифма вязкости и кинематич. вязкости, имеет состав $Li[ZnCl_3]$. Из резюме автора

9Б397. Исследование электропроводности в системе борная кислота — аммиак — этиленгликоль. Шаталов А. Я., Сенцова В. П., Ключников В. Р. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1960, **5**, № 3, 346—347.—При комнатной т-ре измерены уд. сопротивления (ϱ) гомог. смесей в системе H_3BO_3 (I) — водн. р-р (27%) аммиака — этиленгликоль (II). Смесь I — II — NH_3 применяются при изготовлении электролитных конденсаторов. Наибольшим ϱ обладает NH_3, а при добавлении к нему II (до 100%) или I (до 49%) ϱ быстро уменьшается. Результаты табулированы и по ним на треугольнике состава построены линии равных ϱ. А. Стрельников

9Б398. Свойства системы вода — бензол — диметиловый эфир триэтиленгликоля при 25°. Murphy Nelson F., McConnell Sarah P. Properties of the water — benzene — triethylene glycol dimethyl ether system at 25° C. «J. Chem. and Engng Data», 1960, **5**, № 2, 143—146 (англ.).—Исследовано равновесие жидкость — жидкость в системе вода — бензол (I) — диметиловый эфир триэтиленгликоля (II) при 25°. Состав смесей определялся по показателю преломления, который был определен для смесей II с водой и I, а также для насыщ. р-ров, образованных этими в-вами. Растворимость в трехкомпонентной системе определялась путем титрования до появления мути. Найден состав р-ра в крит. точке смешения: 65,8 вес.% II, 8,9% I и 25,3% воды. Полученные данные о составах равновесных фаз обработаны в виде зависимости $X_{32}/X_{22} = r(X_{31}/X_{11})^n$, где X_{32} и X_{31} — конц-ии II соответственно в водн. и бензольном слоях, X_{22} — конц-ия воды в водн. слое, X_{11} — конц-ия I в бензольном слое, r и n — константы. Для части гетерог. области, ближайшей к вершине II, $n = 0{,}6177$ и $r = 0{,}8180$. Из рассмотрения полученных данных следует, что применяя I для экстракции II из водн. р-ров, содержащих $< 20\%$ II, может быть достигнуто обогащение II до 100 раз. Обсуждается явление обращения растворимости, имеющее место в исследованной системе, относящейся к солютропному типу. В. Коган

9Б399. Диаграммы растворимости для тройных систем капролактам — вода — бензол, капролактам — вода — четыреххлористый углерод и капролактам — вода — дихлорэтан. Морачевский А. Г., Сабинин В. Е. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 8, 1775—1779.—Исследованы растворимость и равновесие жидкость — жидкость при 20° в системах капролактам (I) — вода — бензол, I — вода — CCl_4 и I — вода — дихлорэтан. Растворимость определялась методом титрования до появления мути. С помощью зависимости показателя преломления насыщ. р-ров от состава определялся состав равновесных жидких фаз, пробы которых отбирались после 30—40-минутного перемешивания гетерог. системы и последующего расслаивания. Полученные данные, представленные в виде таблиц и графиков, показывают, что во всех системах имеет место распределение I в пользу водн. слоя, причем наиболее резко это выражено для систем I — вода — бензол и I — вода — CCl_4. В. Коган

9Б400. Экстрагирование дитизонатов ртути, ко[бальта] и таллия в зависимости от некоторых фак[то]ров. Шеянова Ф. Р., Кожокина Г. Я. «Тр. [по] химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 70—73.—С применением Tl^{204}, Co^{60} и Hg^{203} изучено влияние [pH] водн. фазы на степень извлечения (α) дитизона[тов] (Д) Tl(1+), Co(2+) и Hg(2+) хлороформом при дв[у]кратном избытке дитизона против теоретически нео[б]ходимого. Показано, что скорость установления р[ав]новесия между водн. и органич. р-рами при образов[а]нии и экстрагировании Д, а также α возрастают с р[о]стом pH и уменьшением константы нестойкости (К) соответствующего Д. Отмечено увеличение α с рост[ом] конц-ии экстрагируемого металла. Установлено, ч[то] для более полного образования и экстрагирования Д требуется тем более высокое значение pH, чем выш[е] величина K. А. Соловк[ин]

9Б401. Взаимодействие между растворенным ве[ще]ством и растворителем в системе соляная кислота — вода — три-н-бутилфосфат. Kertes A. S. Solute-so[l]vent interaction in the system hydrochloric acid-water-tri-n-butyl phosphate. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 19[60], **14**, № 1-2, 104—113 (англ.).—Изучено влияние конц-[ии] **HCl в равновесной водн. фазе** ($C_В$) на совместну[ю] экстракцию HCl и H_2O **три-н-бутилфосфатом** (ТБФ) при 20°. На основании анализа кривых распределени[я] HCl и H_2O, а также из данных по изменению объе[ма] органич. фазы в процессе экстракции и измерени[й] плотности, вязкости и электропроводности р-ров H[Cl] в ТБФ автор заключает, что HCl образует в фазе ТБ[Ф] комплексы состава $[(ТБФ)_2 \cdot HCl \cdot (H_2O)_6]$ (в облас[ти] $C_В < 7\ M$) и $[ТБФ \cdot HCl \cdot (H_2O)_3]$ (в области $C_В > 10\ M$). Показано, что степень ионизации (α) HCl проход[ит] через максимум при конц-ии к-ты в органич. фа[зе] ($C_О$) 1,924 M ($\alpha = 0{,}57\%$) и затем падает до 0,40% пр[и] $C_О = 3{,}622\ M$. А. Соловк[ин]

9Б402. Коэффициенты распределения жирных к[ис]лот. Кузнецов Ф. А., Лилеева А. К., Смирно[в] Н. И. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 19[60], вып. 60, 206—209.—Определены коэф. распределен[ия] в системах бензол (I) — уксусная к-та — вода, I — про[]пионовая к-та — вода, I — масляная к-та — вода, ге[к]сан — уксусная к-та — вода и керосин — пропионов[ая] к-та — при т-рах 5—20°, начиная с конц-ий к-т в угл[е]водородной фазе 0,3—1 $кг/м^3$ и кончая конц-иями 170-220 $кг/м^3$. Полученные данные представлены в ви[де] таблиц, показывающих уменьшение коэф. распреде[ле]ния по мере роста конц-ии к-т в углеводородной фа[зе]. Н. Смирн[ов]

9Б403. О физической природе фазовых перех[одов] II рода. Семенченко В. К. «Ж. физ. химии», 19[60], **34**, № 7, 1649—1650.—На основе сформулированной а[в]тором (РЖХим, 1960, № 2, 3934; 3935) теоремы о пр[е]дельно устойчивых состояниях доказана априорн[ая] возможность существования фазовых переходов II р[о]да как предельного случая равновесия, при котор[ом] коэф. устойчивости равновесных фаз не равны др[уг] другу. Фазовые переходы II рода оказываются о[со]бым случаем крит. переходов, возможным только д[ля] равновесий между сверхфазами (напр., сверхпров[од]ник) и обычными фазами. Для ряда параметров та[кой] переход не сопровождается развитием флуктуаций. В. Урб[ах]

9Б404. Геометрическая модель для описания пол[и]морфных фазовых переходов в кристаллах. Копц[ик] В. А. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 19[60], 347—350. Дискус., 429—431.—Структура диэлектр[ич.] кристалла трактуется как система вставленных в [па]раллельном положении решеток, узлы которых заня[ты] частицами определенных сортов. Точечная группа си[м]метрии такой структуры определяется как совоку[п]ность (пересечение) совпадающих операций симме[т]рии подрешеток и частиц, находящихся в узлах по[д]

решеток, при заданном их взаимном расположении. Вводятся безразмерные структурные коэф. k_l, характеризующие геометрич. полярность (или неполярность) структуры. Макроскопич. коэф. расширения кристалла выражаются через коэф. расширения связей α_{ll} и структурные коэф. полярности k_l. Показано на примерах $BaTiO_3$ и KH_2PO_4, что феноменологич. причиной полиморфизма является анизотропия теплового расширения кристаллов вдоль различных кристаллографич. осей.
В. Копцик

9Б405. Определение точки затвердевания. Hoare James P. Freezing point measurement. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 3, 146—147 (англ.).—Рекомендуется способ определения точки затвердевания T_f^0 для р-ров, где наблюдается переохлаждение, по полученным кривым охлаждения р-ра, помещенного в холодильник с т-рой T_b. После переохлаждения р-ра до т-ры T_{sc} т-ра поднимается до T_f за счет скрытой теплоты плавления. Показано, что при $(T_f^0 - T_b) \gg (T_f^0 - T_{sc})$ при постоянной геометрии сосуда и при постоянной скорости перемешивания в нем р-ра, T_f является однозначной функцией ΔT_{sc} $(\Delta T_{sc} = T_f - T_{sc})$. Опытным путем для 0,15 и 1 *M* р-ров CrO_3 в 1,79 *M* р-ре H_2SO_4 в воде установлено, что зависимость T_f от ΔT_{sc} — линейна, тогда при $\Delta T_{sc} = 0$, $T_f = T_f^0$.
А. Стрельников

9Б406. Исследование превращений в хроме при нагреве и охлаждении методом дифференциального термического анализа. Свечников В. Н., Кобзенко Г. Ф., Кочержинский Ю. А. В сб. «Исслед. по жаропрочн. сплавам». Т. 6. М., АН СССР, 1960, 238—239.—Проведен дифференциальный термич. анализ хрома, подвергнутого зонной очистке. Не обнаружено эффектов, связанных с аллотропич. превращениями.
Из резюме авторов

9Б407. Влияние температуры на кристаллизацию солей калия из растворов. Фигуровский Н. А., Комарова Т. А., Романьков Ю. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 8, 1826—1832 (рез. англ.).—На основании исследования кинетики кристаллизации (Кр) $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_3, KNO_3, K_2SO_4, KCl установлено, что максим. скорость Кр тем больше, чем выше т-ра и пересыщение. Это обусловлено увеличением взаимодействия между ионами с повышением конц-ии р-ров и ослаблением взаимодействия молекул воды между собой и ионов с молекулами воды. Для K_2SO_4 (и отчасти для KCl) увеличение скорости Кр при переходе от т-ры 0° к 20° более значительно, чем в интервале от 20 до 40°; для $KBrO_3$ и $KClO_3$ максим. скорость Кр линейно растет с т-рой; у KJO_3 и KNO_3 наблюдается более значительный рост в интервале 20—40°. Температурный градиент Кр падает с ростом т-ры и увеличивается при возрастании пересыщения. С увеличением т-ры влияние природы анионов на температурный градиент уменьшается тем больше, чем ниже пересыщение.
Резюме авторов

9Б408. Исследование межмолекулярного взаимодействия в *n*-дихлорбензоле вблизи точки кристаллизации. Айвазова А. А., Горбатов И. А. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 3, 415—417.—С целью изучения характера теплового движения молекул жидкости вблизи точки кристаллизации исследовано изменение ширины линии релеевского рассеяния для *n*-дихлорбензола. Результаты определения времени релаксации показывают, что в области от 90 до 65° эксперим. точки ложатся на прямую линию, по наклону которой найдена энергия активации, равная 4,4 *ккал/моль*. В области от 65 до 60° наблюдается уменьшение времени релаксации с т-рой, что свидетельствует о происходящих в жидкости изменениях, обусловленных усилением межмолекулярного взаимодействия. Это подтверждается результатами измерения зависимости интенсивности рассеянного света от т-ры, обнаружившими аномалию около 70°. Измерения показали, что показатель преломления обнаруживает аномалию в той же области т-р, что и время релаксации.
В. Коган

9Б409. Рост кристаллов из паров вблизи тройной точки. Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д., Чернов А. А. «Кристаллография», 1960, 5, № 4, 662—665 (рез. англ.).—Экспериментально изучена скорость роста кристаллов при возгонке твердой или жидкой фазы того же в-ва, имеющей более высокую т-ру. Установлена нелинейная зависимость этой скорости от т-ры вблизи тройной точки $T_т$ и линейная — при т-рах, более чем на 1° отличающихся от $T_т$. Это объяснено образованием жидкой пленки на поверхности растущего кристалла при т-рах, близких к $T_т$.
М. Баранаев

9Б410. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики растворения окислов урана в кислой среде. Спицын И., Несмеянова Г. М., Каневский Е. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 1938—1942.—Вычислены по литературным данным изобарные потенциалы процессов растворения UO_2, UO_3, U_3O_8 в р-рах H_2SO_4 различной конц-ии с учетом комплексообразования. Величины ΔZ и ΔZ^0 для этих процессов сопоставлены с результатами исследования растворения UO_2 и U_3O_8 в р-рах H_2SO_4 150—1000 *г/л*. Установлено, что эксперим. данные находятся в согласии с термодинамич. расчетом. Величины изобарных потенциалов процессов растворения UO_2, UO_3 и U_3O_8 в особенности в разб. р-рах к-т показывают, что при проведении этих процессов в случае UO_2 и U_3O_8 целесообразно применение окислителей. Вместе с тем, сопоставление эксперим. данных по растворению U_3O_8 и нормальных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих окислителей не обнаруживает однозначной зависимости между ними. Влияние т-ры на растворение этих окислов в изученных условиях свидетельствует о решающем влиянии кинетич. факторов в случае использования некоторых окислителей. Резюме авторов

9Б411. Растворение монокристалла кремния. Okamoto Hideo, Ajiki Toshio. «Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan», 1960, 29, № 5, 296—302 (японск.; рез. англ.).—Изучена скорость растворения монокристалла кремния в нормальном и тангенциальном направлениях к поверхности (111) в зависимости от т-ры и состава р-ров. Образцы представляли собой диски из кремния *n*-типа около 0,3; 4 и 100 *ом см*. В качестве р-рителей применялись водн. р-ры HNO_3, HF или NaOH. Применялись также добавки CH_3COOH, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CrO_3, Br, $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Au(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$ и $NaNO_2$.
Из резюме авторов

9Б412. Теория критической опалесценции в бинарных смесях. Pearson F. J. The theory of critical opalescence in binary mixtures. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 5, 633—639 (англ.).—Современная теория рассеяния рентгеновских лучей простыми жидкостями и бинарными смесями применена к явлению крит. опалесценции в бинарных смесях. Условие разделения фаз выражено в величинах трех функций радиального распределения для бинарной смеси и показано, что в точке разделения фаз все эти функции имеют одну форму, хотя и различаются в масштабе. Форма этих функций может быть в принципе определена из эксперим. наблюдений видимой опалесценции. Проведено сравнение с ранее проведенными работами (РЖХим, 1956, № 14, 42607).
Из резюме автора

9Б413. Дилатометрическое исследование системы циклогексан — анилин вблизи критической температуры растворения. Jacox Marilyn E., MacQueen John T., Rice O. K. A dilatometric study of the cyclohexane-aniline system near its critical separation temperature. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 972—975 (англ.).—Измерены коэф. объемного расширения смесей циклогексана и анилина при т-рах 29,524—29,571°.

Дилатометр помещался в баню, т-ра которой измерялась с точностью ±0,001° с помощью платинового термометра сопротивления. Коэф. объемного расширения гомог. смесей при т-рах выше крит. т-ры растворения T(кр.) (значение которой найдено равным 29,533°) имеет нормальную величину $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ *см³/см³*. Изменение объема, происходящее при смешении двух фаз, находившихся в равновесии при т-ре немного ниже T(кр.) и нагретых до т-ры немного выше T(кр.), оказывается значительно меньшим, чем можно ожидать. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения механизма смешения вблизи крит. точки. В. Коган

9Б414. **Расчет температуры образования ядер кристаллизации в переохлажденных жидкостях.** Buckle E. R. Reduced temperatures for nucleation in supercooled liquids. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4728, 875—876 (англ.).—Критическое переохлаждение θ капель расплавленных металлов и мол. жидкостей приблизительно пропорционально абс. т-ре плавления T_f. При этом, $T_f - \theta/T_f \approx 0{,}8$. Теоретически получена ф-ла, выражающая связь этой величины с числом атомов или ионов, образующих зародыши кристаллов. М. Баранаев

9Б415. **К вопросу об измерении коэффициента конденсации.** Кучеров Р. Я., Рикентлаз Л. Э. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 5, 1130—1131.—Показано, что при измерениях скорости испарения летучих жидкостей при давлениях, немного меньших давления насыщ. пара, и вычислении коэф. конденсации α по ф-ле Герца — Кнудсена допускается ошибка, которая определяется главным образом скачком т-ры на границе поверхности жидкость — пар и не учитывается в ф-ле Кнудсена. Авторами введена поправка в эту ф-лу в виде множителя $\varkappa$, для которого дана расчетная ф-ла, а также график в функции α для случая одноатомного газа при коэф. аккомодации энергии, равном единице. М. Баранаев

9Б416. **Термодинамика. Введение в физическую теорию равновесной термостатики и необратимую термодинамику.** Callen Herbert B. Thermodynamics. An introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics. New York — London, John Wiley and Sons, Inc., 1960, XVI, 376 pp., ill. (англ.)

9Б417. **Равновесие жидкость — пар.** Перев. с чешск. Hála E. Gleichgewicht Flüssigkeit — Dampf. Übers. aus dem Tschech. Berlin, Akad.-Verl., 1960, XIX, 331 S., ill., 48.— DM. (нем.).—Английское издание см. РЖХим, 1959, № 12 41622.

9Б418. **Термодинамические таблицы и другие данные.** Изд. 2-е. Thermodynamic tables and other data. 2nd ed. Ed. Haywood R. W. Cambridge, Univ. Press, 1960, 23 pp., 2 sh. 6 d. (англ.)

9Б419. **Физическая химия металлических растворов и интерметаллических соединений. Конференция.** Том. I. The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Symposium. Vol. I. New York, N. Y., Chem. Publ. Co., Inc., 1960, 433 pp., ill., 8.50 doll. (англ.)

9Б420. **Труды Американского общества металлов. Том 52.** Transactions of American Society for Metals. Vol. 52. Ed. Bayless Ray T. Novelty, Ohio, 1960 1164 pp., ill. (англ.).—В число статей сборника входят: Dickerson R. F., Металлография урана; Peterson D. T., Beerntsen D. J., Диаграмма равновесия; Elliott R. P., Система ниобий — кислород; Semmel J. W., Jr., Высокотемпературное исследование сплавов вольфрам — ниобий; Peretti E. A., Структурные исследования богатой сурьмой и висмутом области системы Sr — Bi — In; Obinata I., Takeuchi Y., Saikawa I., Система титан — висмут; Obinata I., Takeuchi Y., Saikawa S., Система титан — кальций; Gibson E. D., Carlson O. N., Система иттрий — магний; Each D. T., Carlson O. N., Исследование системы торий — иттрий; Tanner L. F., Levinson D. W., Система цирконий — железо — олово. Д. А.

9Б421. **Экспериментальные исследования фазового превращения кварца.** Mayer Guy. Recherches expérimentales sur une transformation du quartz. Thèse. Rapp. CEA, 1960, № 1330, 104 p., ill. (франц.; рез. англ.)

9Б422. **Изучение превращения при отжиге кубической центрированной γ-фазы в сплавах уран — молибден.** Mikailoff Hubert. Etude des transformations par revenu de la phase γ cubique centrée des alliages uranium — molybdène. Thèse. Rapp. CEA, 1960, № 1270, 65 p., ill. (франц.; рез. англ.)

9Б423. **Исследование системы $Ga_2O_3 — SiO_2$ и некоторых галлосиликатов.** Линь Цзу-сян Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии силикатов АН СССР, Л., 1960

См. также: Фазовые переходы 9Б136, 9Б137, 9Б142, 9Б144, 9Б181 9Б245, 9Б249, 9Б514, 6К250, 9К252. Термохимия 9Б70, 9Б612, 9Б615. Термодинамика: кристаллов 9Б79, 9Б135, 9Б148, 9Б167, 9Б173, 9Б174; жидкостей, газов 9Б260, 9Б262, 9Б263, 9Б269, 9Б279, 9И10, 9И11; р-ров 9Б529, 9Б534, 9Б535, 9Б548, 9Б559, 9Б568; полимеров 9Р6, 9Р8, 9Р9, 9Р11, 9Р12, 9Р43, 9Р96. Ур-ния состояния 9Б268, 9И26, 9М186. Равновесия 9Б92, 9Б111, 9Б133, 9Б304, 9Б307, 9Б441, 9Б451, 9Б594, 9В52, 9В54, 9В66, 9В67, 9В70, 9И73, 9К21. Экстракция 9Б302, 9Б306, 9Б311, 9В4, 9И74, 9К23. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 9Б181; неорганич. 9Б145, 9Б549—9Б553, 9Б555—9Б556, 9Б561, 9К249, 9К305, 9К306, 3К310; органич. 9Б532, 9Б533, 9Б557, 9И11, 9И71. Приборы и методы 9Е19, 9Е20, 9Е22, 9Е23, 9Е35, 9Е49

КИНЕТИКА.
ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

9Б424. **Механизм реакций сопряженных молекул, связанный с переносом заряда.** Fukui Kenichi, Morokuma Keiji, Yonezawa Teijiro, Nagata Chikayoshi. Charge transfer mechanism of reaction of conjugated molecules. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1743—1747 (англ.).—Сопоставляются теоретич. толкования р-ций замещения для молекул с сопряженными связями по методу фронтальных электронов (Fukui K. и др. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 722) и по методу Броуна (РЖХим, 1960, № 5, 16551). Энергия стабилизации комплекса по Броуну может быть определена из трансцендентного ур-ния (тождественного с ур-нием локальной теории возмущений), в которое входят порядки связей и энергии невозмущенных МО. Выяснение на основе этого ур-ния связи между величиной Z Броуна и условием осуществления р-ции по методу фронтальных электронов показывает, что по Броуну электрофильные р-ции должны происходить в положениях, когда минимум заряда переходит на заместитель. Этот вывод противоречит теории фронтальных электронов и хим. представлениям. Аналогичное противоречие возникает и для нуклеофильных р-ций. Обсуждается вопрос о структуре переходного комплекса в теории Броуна и в методе фронтальных электронов. Е. Никитин

9Б425. **Замечание о методе расчета влияния температуры на выход реакции.** Laidlaw W. G., Mair R. M. Note on a method for computing the effect of temperature on reaction yields. «Chem. Engng Sci.», 1960, 12, № 1, 39—40 (англ.).—Предложена упрощенная схема расчета влияния т-ры на выход неравновесных хим. р-ций. Е. Никитин

9Б426. **Последовательные химические реакции первого порядка.** Silva Pinto A. J. Garras da Silva Pinto A. J. Reacções químicas sucessivas, de primeira ordem. Constantes, cinéticas. «Técnica», 1960, 34, № 305, 23—30 (порт.)

9Б427. **О зависимости между предэкспонентом и энергией активации.** Денисов Е. Т. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1298—1300.—По литературным данным приведены примеры линейной зависимости между энергией активации E и предэкспонентом A в константах скоростей р-ций распада $XY \rightarrow \dot{X} + \dot{Y}$ и радикального замещения $\dot{X} + RH \rightarrow XH + \dot{R}$; $\lg A = \alpha + \beta E$ (1). На основании известных значений α, β и E для р-ций типа $RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R$ вычислены значения A для ряда в-в RH в жидкой фазе (тетралин, этиллинолеат октен-1, 1-метилциклогексен, циклогексен, дигидромирцен, этилбензол, 1,3,5-триметилциклогексен, 1,2-диметилциклогексен, 4-метилгептен-3, циклогексан, *н*-декан). Вычисленные значения совпадают с опытными. Отмечается, что для в-в, для которых выполняется зависимость (1), следует ожидать температурной инверсии относительной реакционной способности. В. Скурат

9Б428. **Замечания о механизме реакции активного азота с этиленом и окисью азота.** Zinman Walter G. Comments on the mechanism of the reaction of active nitrogen with ethylene and nitric oxide. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1343—1344 (англ.).—Для объяснения результатов (РЖХим, 1960, № 22, 87770) р-ции активного азота, полученного с помощью конденсированного разряда, с NO и C_2H_4 автор предлагает схему механизма процесса, где единственным активным реагентом является атомарный N. Из этого механизма следует, что при последовательном титровании активного N_2 с помощью NO и C_2H_4 величина (HCN(образ.)/NO(расход.)/(1 — HCN(образ.)/NO(расход.)) должна быть обратно пропорциональна общему давлению смеси, что и наблюдается на опыте. В. Никольский

9Б429. **Измерение абсолютных скоростей реакций O-атома с этиленом и бутаном.** Ellas L., Schiff H. I. Absolute rate measurements of O-atom reactions with ethylene and with butane. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 10, 1657—1665 (англ.).—Измерены константы скорости р-ций атомов O с C_2H_4 и C_4H_{10} в интервале т-р от −50 до 200°. Атомы O образовывались в безэлектродном разряде. Начальная конц-ия O измерялись титрованием NO_2. Р-ция проводилась в потоке, в трубке длиной 30 *см*. К потоку газа добавлялось небольшое кол-во NO и по фотометрич. измерениям света, испускаемого в результате р-ции $O + NO = NO_2 + h\nu$, судили о распределении [O]. Спираль с нанесенной CoO вводили на различную глубину, в реакционный сосуд, что приводило к полному прекращению р-ции и что позволило измерить конц-ию непрореагировавшего углеводорода. Возбужденные молекулы O_2 не принимают участия в р-ции, так как введение в смесь He, увеличивающего образование O_2, не влияет на константу скорости. Константы скорости равны для C_2H_4 $1{,}8\,(\pm 0{,}6)\,10^{-11}\exp(-1600/RT)$, для C_4H_{10} $5{,}0(\pm 1{,}6)\,10^{-11}\cdot\exp(-4200/RT)\,см^3\,моль^{-1}\,сек^{-1}$. И. Баркалов

9Б430. **Механизм разложения озона.** Schumacher H. J. Mechanism of ozone decomposition. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 938—939 (англ.).—Анализ эксперим. данных по фотолизу O_3, по мнению автора, указывают на существование энергетич. цепей в этом процессе (Schumacher H. J. «Z. phys. Chem.», 1932, B17, 405). Энергетич. цепи инициируются молекулами O_2 с большим избытком энергии возбуждения, образующимися при сильно экзотермич. р-ции $O + O_3 \rightarrow 2O_2^*$. Этим объясняется квантовый выход р-ции Φ значительно > 2 при фотолизе светом как с λ 3130 A, так и λ 6400 A. Механизм, предлагаемый Бенсоном (РЖХим, 1957, № 22, 71191), не может объяснить высокого значения φ при фотолизе светом с λ 6400 A. В. Скурат

9Б431. **Масс-спектрометрическое исследование химических процессов, происходящих в самогасящемся счетчике Гейгера — Мюллера, заполненном насыщенными углеводородами с длиной цепью.** Zlotowski I., Wincel H. Mass spectrometric studies of chemical processes occurring in a self-quenching geigermüller counter filled with long-chain saturated hydrocarbons. «Kernenergie», 1960, 3, № 9, 870—879 (англ.; рез. нем., русск.).—С помощью масс-спектрометра изучали кинетику изменения состава газа (*н*-пентана (I) и *н*-гексана (II)), наполняющего при давл. 60 *мм* рт. ст. самогасящийся счетчик Гейгера — Мюллера, при работе этого счетчика. Катод счетчика представлял собой медную напыленную пленку на поверхности стекла. Источник излучения—препарат Zn^{65} активностью 5 *мкюри* создавал скорость счета $\sim 10^3$ имп/сек. Осциллографич. методом определяли кол-во электронов, проходящих через газ за время одного импульса. Показано, что при работе счетчика происходит уменьшение конц-ии I и II, причем сначала оно происходит быстро, по-видимому, вследствие адсорбции на поверхности электродов и стекла, а затем более медленно. Медленное уменьшение протекает по закону 1-го порядка с уд. электронными выходами 56,4 и 21,5 молекул I и II на 1 электрон. С удлинением цепи углеводорода (I, II, *н*-гептан) кол-во электронов, проходящих за время импульса через газ, последовательно увеличивается. В. Скурат

9Б432. **О количественной зависимости между структурой и скоростью реакции в некоторых реакциях в растворах.** Euranto Erkki. Rakenteen ja reaktionopeuden välisestä kvantitatiivisesta riippuvaisuudesta eräissä liuosreaktioissa. «Suomen kem.», 1960 33, № 9, A179—A184 (финск.).—Обзор. Библ. 10 назв. М. Тойкка

9Б433. **Изучение механизма реакций получения перекиси водорода и перкислот изотопными методами.** Бродский А. И. «Kernenergie», 1960, 3, № 9, 822—827 (рез. нем.; англ.)

9Б434. **Об электронном обмене между одновалентными и трехвалентными ионами таллия.** Born H. J., Vogg H. Zum Elektronenaustausch zwischen Thallium (I) und Thallium(III). «Z. Naturforsch.» 1960, 15a, № 8, 738 (нем.).—Обсуждаются механизм «неизмеримо быстрого» электронного обмена между Tl(1+) и Tl(3+) (Prestwood R. J., Wahl A. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, 71, 3137) (контроль по Tl^{204}). Обнаружена сильная зависимость степени обмена от скорости приливания осадителя, напр. NH_3. В связи с этим авторы высказывают предположение о гетерогенном электронном обмене между твердым гидратом окиси таллия и растворенным Tl^+. Зависимость глубины обмена от «времени старения» осадка объясняется геометрией поверхности. Количественно подтверждена возможность катализа гомогенного обмена Tl(1+) — Tl(3+) платиновой жестью, что приводит к уменьшению энергии активации от 14,5 до 5,6 *ккал/моль*. В. Быховский

9Б435. **Влияние комплексообразования четырехвалентного урана на кинетику его окисления в сернокислом растворе.** Каневский Е. А., Федорова Л. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 10, 2216—2219.—При равных начальных конц-иях U(4+), H^+ и окислителя $KClO_3$ начальная скорость окисления наибольшая в р-рах $HClO_4$, смешанные р-ры занимают промежуточное положение, наименьшая скорость в р-рах H_2SO_4, что указывает на значительную зависимость скорости окисления от степени комплексообразования. Сделан вывод, что в р-рах $HClO_4$ окисляется U^{4+}, а в H_2SO_4 — либо недиссоциированные молекулы $U(SO_4)_2$, либо USO_4^{2+}. Энергия активации процесса в р-ре $HClO_4$ ~ 9, а в H_2SO_4 18 *ккал/моль*. При окислении р-рами H_2O_2 скорость окисления не зависит от комплексообра-

зования, так как р-ция протекает в диффузионной области. Л. Тер-Вартанян

9Б436. Каталитическое окисление раствора сульфита. Дмитриев А. К., Кустодина В. А. «Тр. Ленингр. технол. ин-та». 1959, вып. 7, 175—177.—Изучено влияние катионов Ba^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, K^{+} при различных конц-иях H^{+} на окисление сульфита. Показано, что одни и те же катионы могут оказывать противоположное действие в зависимости от рН среды. Наиболее сильными замедлителями оказались Cu^{2+} (в кислой среде) и Cr^{3+} (в щел. среде). Сильными ускорителями в щел. среде являются: Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, в кислой — Ag^{+}, Mn^{2+}. При одновременном введении в р-р двух катионов с одинаковым действием взаимного усиления влияния не обнаружено. При введении 2 катионов с антагонистич. действием показана возможность подавления одного антагониста другим. Л. Тер-Вартанян

9Б437. Механизм реакции между перманганатом и гидроперекисью в щелочном растворе. Lott K. A. K., Symons M. C. R., Trevalion P. A. The mechanism of reaction between permanganate and hydroperoxide in alkaline solution. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Oct., 357 (англ.).—Изучено влияние H_2O_2 и манганата на р-цию восстановления $KMnO_4$ в щел. р-ре. В качестве р-рителя использовалась H_2O, содержащая 0,75 ат.% O^{18}. Показано, что в присутствии H_2O_2 увеличение конц-ии манганата приводит к увеличению процента обогащения выделяющегося O_2, что подтверждает стадию: $MnO_4^- + {\cdot}O^- + OH^- \rightleftarrows MnO_4^{2-} + HO_2^-$. В. Кнорре

9Б438. Кинетика диспропорционирования тиосульфата натрия в сульфид и сульфат натрия. Pryor William A. The kinetics of the disproportionation of sodium thiosulfate to sodium sulfide and sulfate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 18, 4794—4797 (англ.).—В небольших кол-вах образуются сера, полисульфид и сульфит. Р-ция осуществлялась в трубке из нержавеющей стали. Скорость р-ции подчиняется ур-нию 2-го порядка по $S_2O_3^{2-}$. В фосфатном и ацетатном буферах константа скорости (k) практически пропорциональна конц-ии протонов (измеренной при 22 и 75°). Величина k слабо зависит от конц-ии ацетат-ионов в буфере при постоянстве общей конц-ии солей, что указывает на специфич. катализ H^{+}. Эффективная энергия активации в фосфатном и боратном буферах 57 и 54 *ккал/моль* соответственно. Из сопоставления констант скоростей распада $Na_2S_2O_3$ и Na_2SO_3 делается вывод, что SO_3^{2-} не является промежуточны ι продуктом при распаде $Na_2S_2O_3$. Л. Тер-Вартанян

9Б439. Кинетика растворения окиси железа в растворах серной кислоты (К теории выщелачивания обожженных цинковых концентратов растворами серной кислоты). Вольский А. Н., Сергиевская Е. М. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 5, 37—42.—Снята кинетика растворения Fe_2O_3 при 16—58° в 0,72 *M* H_2SO_4. Кажущаяся энергия активации через час после начала растворения $5,8 \pm 1,5$ *ккал/моль*. С ростом конц-ии H_2SO_4 наблюдается увеличение скорости р-ции. Из сопоставления скоростей растворения Fe_2O_3, ZnO и CuO в аналогичных условиях с соответствующими коэффициентами диффузии делается вывод о том, что процесс растворения контролируется не скоростью диффузии, а скоростью хим. р-ции на поверхности раздела фаз. Л. Тер-Вартанян

9Б440. Гидролиз цианамида в растворе разбавленной кислоты. Eloranta Jorma. The hydrolysis of cyanamide in dilute acid solution. «Suomen kem.», 1960, 33, № 7-8, B152—B155 (англ.).—Изучена кинетика гидролиза $C(NH)_2$ в 0,02 н. р-ре H_2SO_4 при 85 и 60°, протекающего по предполагаемой схеме: $C(NH)_2 + H_2O \rightarrow C(NH_2)_2O \xrightarrow{k_2} CO_2 + 2NH_3$. За ходом р-ции следили по титрованию проб р-ром $Ba(OH)_2$. Из кинетич. данных по суммарной р-ции и из отдельных опытов по 2-й стадии получены значения k_1 и k_2 (1-й и 2-й стадии), равные $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $6,85 \cdot 10^{-6}$ $сек^{-1}$ при 85° и $7,6 \cdot 10^{-6}$ и $2,16 \cdot 10^{-7}$ $сек^{-1}$ при 60°, $E_1 = 29$ *ккал/моль*. При гидролизе димера $C(NH)_2$ образуется не CO_2 и NH_3, а гуанилмочевина, а расход H^{+} при этом в 4 раза меньше, чем при гидролизе $C(NH)_2$. На этом основании заключают, что при гидролизе $C(NH)_2$ его димер не образуется. Л. Тер-Вартанян

9Б441. Изучение разложения водных растворов мочевины. Kresáková-Halušková Magda, Kresák Dušan, Veselý Václav. Štúdium rozkladu vodných roztokov močoviny. «Ropa a uhlie», 1960, 2, № 4, 102—106 (словацк.; рез. русск., англ.).—Нейтральные водн. р-ры мочевины разлагаются на цианат, а не на $(NH_4)_2CO_3$. В конц. р-рах р-ция идет до состояния равновесия. Рассчитаны константы равновесия и скорости р-ции. В промышленных условиях в 10 *M* р-ре при 70° разлагается 0,12%, а при 95° 7,2% мочевины в час. Ионы NH_4^+ снижают степень разложения мочевины на 40%, ионы Fe, наоборот, ускоряют разложение на 30%. Из резюме авторов

9Б442. Объем активации при разложении солей ароматических диазосоединений. Brower K. R. The volume change of activation in the decomposition of aromatic diazonium salts. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4535—4537 (англ.).—Исследовано влияние давления до 1360 *атм* на скорость разложения в воде следующих соединений: $C_6H_5N_2BF_4$, *n*-$NO_2C_6H_4N_2BF_4$, *n*-$CH_3C_6H_4N_2BF_4$, *n*-$CH_3OC_6H_4N_2BF_4$, *n*-$ClC_6H_4N_2BF_4$, *n*-${}^{-}O_3SC_6H_4N_2^+$, *м*-$NO_2C_6H_4N_2BF_4$, *м*-$ClC_6H_4N_2BF_4$. Ход р-ции наблюдался по выделению N_2. Объем активации, рассчитываемой согласно ур-нию $\Delta V^{\neq} = -RT(d \ln k/dp)$, для разложения всех этих соединений одинаков и равен 10 ± 1 *мл/моль*, что указывает на мономолекулярный механизм р-ции. Показано также, что бимолекулярная р-ция N,N,N-триметил-*n*-нитроанилинхлорид + OH^- при давл. 1360 *атм* замедляется на 4% по сравнению с атмосферным давлением, что указывает на значительную десольватацию реагентов при образовании активированного комплекса. Ю. Ершов

9Б443. Исследование восстановления хлорида ртути щавелевой кислотой, индуцированного персульфатом калия. Saxena L. K., Singhal C. P. Investigations on the reduction of mercuric chloride by oxalic acid induced by potassium persulphate. «J. Indian Chem. Soc.» 1960, 37, № 7, 405—410 (англ.).—Изучение кинетики р-ции при 45—60° показало, что процесс может быть разделен на 5 стадий: период индукции, р-ция нулевого порядка, автокаталитич. р-ция, автоингибированная р-ция и обратимая р-ция. Предложен цепной механизм р-ции, где ведущими радикалами являются CO_2^- и SO_4^-. Л. Тер-Вартанян

9Б444. Электрические эффекты алкильных групп. Кислотное расщепление *м*-алкилфенилтриизопропилсиланов. Benkeser Robert A., Clark Frank S. The electrical effects of alkyl groups. The acid cleavage of *m*-alkylphenytriisopropylsilanes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 18, 4881—4883 (англ.).—Кинетика отщепления SiR'_3 от *м*-$RC_6H_4SiR'_3$ изучена в присутствии смеси серной и уксусной к-т при 25°. Скорость р-ции возрастает в ряду $RH < CH_3 < C_2H_5 <$ *изо*-$C_3H_7 <$ *трет*-C_4H_9. Стерич. и сольватные влияния не имеют в изученной р-ции большого значения. Различие в скорости отрыва для разных R уменьшается в ряду $R'CH_3 < C_2H_5 <$ *изо*-C_3H_7. Это уменьшение объясняется различием в переходных состояниях. На фактор селективности (РЖХим, 1960, № 18, 73285) влияет не только активность атакующих групп, но и различия в отщепляющихся группах. А. Ревзин

9Б445. Кинетика образования оксима бензальдегида. Domanský R., Juránková O. Die Kinetik der Benzaldoximbildung. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1960, 21

№ 1-2, 133—139 (нем.).—Изучена кинетика образования оксима C_6H_5CHO в кислой и нейтр. среде при 25—45°. Р-ция протекает по 2-му порядку. Скорость оксимирования имеет отчетливый максимум в области pH 5—6. Наличие максимума объясняется конкуренцией двух процессов, происходящих в кислой среде: перехода C_6H_5CHO в электрофильный катион $[C_6H_5CHOH]^+$, который непосредственно соединяется с нейтр. молекулой гидроксиламина, и образованием сопряженной к-ты $[NH_3OH]^+$. Вычислены энергии и энтропии активации при различных pH. В. Кнорре

9Б446. **Хлорирование ароматических углеводородов в четыреххлористом углероде, катализируемое трифторуксусной кислотой. Ингибирование уксусной кислотой.** Keefer R. M., Andrews L. J. The trifluoroacetic acid catalyzed chlorination of aromatic hydrocarbons in carbon tetrachloride. Inhibition by acetic acid. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4547—4553 (англ.).—Кинетика хлорирования толуола (I) и дурола (II) в CCl_4 в присутствии трифторуксусной к-ты (III) изучалась при 25° спектрофотометрически. Замещение идет главным образом в кольце. Для II р-ция следует порядку $^3/_2$ по конц-ии III, для I р-ция протекает по двум направлениям с порядком $^3/_2$ и $^5/_2$ по конц-ии III. По-видимому, в активированном комплексе (АК) участвуют 1 молекула мономера и 1 молекула димера III. При добавлении уксусной к-ты (IV) скорость р-ции уменьшается в широком интервале конц-ий IV благодаря образованию каталитически неактивного смешанного димера III·IV. Из кинетич. опытов с I константа равновесия р-ции $(III)_2 + (IV)_2 \rightleftarrows 2III \cdot IV$ оценена в 9,3—16,1. Трихлоруксусная к-та (V) катализирует р-цию в меньшей степени, чем III; в присутствии смеси III и V р-ция идет быстрее, чем для одной III. Авторы считают, что сольватация электроотрицательного конца диполя АК резко выражена, в то время как положительный заряд распределен по бензольному кольцу. Дополнительно (см. РЖХим, 1961, 4Б453) изучалась р-ция диссоциации дихлорида йодбензола; в этой р-ции добавление V усиливает каталитич. действие III, частично за счет изменения полярности среды; в присутствии IV каталитич. активность III·IV в ≈2 раза ниже, чем $(III)_2$. А. Ревзин

9Б447. **Кинетика и механизм присоединения к олефиновым соединениям. Часть VII. Некоторые наблюдения относительно линейных зависимостей свободной энергии в реакциях олефиновых соединений.** Mare P. B. D. de la. The kinetics and mechanisms of addition to olefinic substances. Part VII. Some observations relating to linear free-energy relations in reactions of olefinic substances. «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 3823—3826 (англ.).—На основании литературных данных автор отмечает, что для р-ций присоединения галогенов к олефиновым соединениям (I) влияние распределения электронов в I на скорость р-ции больше, чем для сольволиза 1-арил-1-метилэтилгалогенидов, но меньше, чем для нитрования или мол. галогенирования ароматич. соединений. Фенильная группа в I проявляет свою способность к сопряжению лучше, чем в ароматич. в-вах, где стерич. затруднения нарушают копланарность, и оказывается лучшим донором электронов, чем метильная группа в р-циях присоединения галогенов и мономолекулярного сольволиза аллилгалогенидов. Автор считает, что возможность распространения постоянных σ^+ в ур-нии Гамметта для ароматич. в-в на близкие по строению олефиновые системы имеет очень ограниченный характер. Часть VI см. РЖХим, 1961, 5Б567. А. Ревзин

9Б448. **Кинетика гидролиза трифенилметилфторида в водном ацетоне.** Coverdale A. K., Kohnstam G. The kinetics of the hydrolysis of triphenylmethyl fluoride in aqueous acetone. «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 3806—3811 (англ.).—Изучалась кинетика гидролиза 0,015—0,30 *M* р-ра трифенилметилфторида в 70%-ном водн. ацетоне с добавками HCl (0,001—0,01 *M*), NaCl (0,003—0,01 *M*) и NaF (0,006—0,01 *M*). Измерение скорости проводилось при 40° с применением ампульной методики. Показано, что эта р-ция автокаталитическая, причем добавление HCl увеличивает скорость гидролиза, а добавление NaCl и NaF практически не влияет на скорость. Авторы приходят к выводу, что автокатализ происходит главным образом за счет недиссоциированных молекул HF, а каталитич. действие малых добавок HCl связано в основном с подавлением диссоциации HF. И. Баркалов

9Б449. **Кинетика ксантатной реакции аллилового и фурфурилового спирта, гликолевой кислоты и метиленгликоля.** Wroński M. The kinetics of xanthate reaction of allyl and furfuryl alcohol, glycolic acid and methylene glycol. «Soc. scient. lodz. acta chim.», 1960, 4, № 3, 55—63 (англ.; рез. польск.).—Кинетика р-ции $ROH + NaOH + CS_2 = ROCSSNa + H_2O$ изучалась для разных ROH при 15 и 25°. С аллиловым спиртом и гликолятом Na р-ция протекает без осложнений. С α-фурфуриловым спиртом (I) образуются значительные кол-ва монотиокарбонатов (II). Из соотношений между продуктами р-ции автор заключает, что I в р-ре NaOH сильно ионизирован и что в ходе р-ции происходит превращение фуранового кольца в тиофеновое, а также частичный гидролиз II. При р-ции с метиленгликолем (III) образующийся ксантат быстро гидролизуется, что позволяет рассматривать III как катализатор щел. гидролиза CS_2. С фенолом р-ция не идет. А. Ревзин

9Б450. **Кинетический изотопный эффект С-13 при сольволизе 1-бром-1-фенилэтана.** Stothers J. B., Bourns A. N. Carbon-13 kinetic isotope effects in the solvolysis of 1-bromo-1-phenylethane. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 923—935 (англ.).—Путем спектроскопич. определения изменения природного содержания C^{12} и C^{13} в продуктах р-ции по сравнению с исходными в-вами исследован кинетич. изотопный эффект C^{13} при сольволизе 1-бром-1-фенилэтана в метиловом и этиловом спиртах. При метанолизе кинетич. изотопный эффект $k^{12}/k^{13} = 1{,}0065 + 0{,}0006$ (25°), при этанолизе $k^{12}/k^{13} = 1{,}0064 + 0{,}0010$ (45°). Предполагается модель переходного состояния, на основе которой можно объяснить малую величину изотопного эффекта. Модель используется для расчета эффективной массы в ур-нии Бигеляйзена. Ю. Ершов

9Б451. **Кинетика изотопного обмена в гетерогенных системах, усложненная наличием нескольких равновесий.** Scheffer F., Ulrich B., Benecke P., Sendler W. Kinetik des Isotopenaustauschs in heterogenen Systemen mit multiplen Gleichgewichten. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 14, 321 (нем.).—Исходя из предположений о том, что отдельные р-ции изотопного обмена протекают по 1-му порядку и что во времени они достаточно отделены друг от друга, предложен метод расчета констант равновесия отдельных р-ций обмена, протекающих в гетерог. системах. К. Сакодынский

9Б452. **Инициированное основаниями дегидрогалогенирование и перегруппировка 1-гало-2,2-дифенилэтиленов в *трет*-бутиловом спирте. Влияние дейтерированного растворителя.** Pritchard J. G., Bothner-By A. A. Base — initiated dehydrohalogenation and rearrangement of 1-halo-2,2-diphenylethylenes in *t*-butyl alcohol. The effect of deuterated solvent. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1271—1277 (англ.).—Кинетика дегидрогалогенирования и перегруппировки 1-хлор-(I), 1-бром-(II) и 1-йод-2,2-дифенилэтилена (III) в присутствии *трет*-C_4H_9OK (IV) с образованием дифенилацетилена с выходом ≈ 90% изучалась в р-ре *трет*-C_4H_9OH (V) при 95° спектрофотометрически. Скорость р-ции следует ур-нию $-d(I)/dt = k(I)(IV)^{3/2}/(V)$, где $\lg k = \lg k_{on} + \lg(V) - {}^3/_2\lg(IV)$. Величина k (*л*$^{1/2}$ *моль*$^{-1/2}$ *сек*) $2 \cdot 10^{-5}$ $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-4}$ для I, II и III соответственно. В р-ре

трет-C_4H_9OD (IV) р-ция идет в 1,9 ± 0,3 раза быстрее, чем в V. Водородный обмен II с VI протекает по порядку 3/2 по конц-ии IV с константной скоростью 2,4 · 10^{-4} *сек*$^{-1}$ при 35°, т. е. в сотни раз быстрее, чем изучаемая р-ция. Авторы считают, что в первой стадии р-ции равновесно образуется винильный ион карбония, который затем в стадии, лимитирующей скорость р-ции, перегруппировывается с выделением иона галогена. Зависимость скорости р-ции от конц-ии IV объясняется образованием ионной тройки типа [K(*трет*-$C_4H_9O)_2]^-$. Приводятся методы получения и спектры I, II и III. А. Ревзин

9Б453. **О кинетике образования изомеров алкилбензолов в процессе алкилирования.** Бабин Е. П., Плюснин В. Г., Алексеева И. А. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 8, 75—83.—При алкилировании бензола пропиленом при 60° в присутствии $AlCl_3$ (0,03 моля на моль C_6H_6) образуются изопропилбензол, *м*- и *n*-диизопропилбензолы, 1,3,5-триизопропилбензол и 1,2,4,5-тетраизопропилбензол. При молярном отношении C_3H_6/C_6H_6 n = 0,5—1 отношение *м*- и *n*-изомеров диизопропилбензола равно 3, с увеличением n это отношение падает до 1,5. Наибольший выход *м* (34,5%)- и *n* (15,5%)-изомеров соответствует $n \cong 2$. Учитывая изомерный состав углеводородов алкилата, авторы предлагают схему процесса алкилирования, которая приводит к соотношениям между значениями констант скоростей образования продуктов последовательно-параллельных р-ций, согласующихся с эксперим. данными. Г. Заиков

9Б454. **Образование терефталата путем перегруппировки карбоксильных групп в атмосфере $C^{14}O_2$.** Riedel O., Kienitz H. Bildung von Terephthalat durch Carboxylgruppen-Umlagerung in $^{14}CO_2$-Atmosphäre. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 19-20, 738—740 III—IV (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—Р-ция получения терефталата (I) путем перегруппировки орто-(II) или изофталата (III) и карбоксилирования бензоата (IV) проводилась в автоклаве в присутствии катализатора CdO в атмосфере $C^{14}O_2$ при давл. 30 *атм* и т-ре 425—440°. Выход I составлял 90% и выше. Активность I составляла 4,7—56% от исходной активности $C^{14}O_2$. Из сравнения опытных данных с теоретич. кривыми авторы заключают, что перегруппировка карбоксильных групп происходит межмолекулярно, причем подвижна только одна карбоксильная группа в молекуле. Степень межмолекулярной перегруппировки для II значительно меньше, чем для III и IV. Выход I уменьшается линейно с увеличением кол-ва H_2O в реакционной смеси. А. Ревзин

9Б455. **Аэротермические свойства пламен.** Manson M. Propriétés aérothermiques des flammes, «Méc.-électr.», 1960, 44, № 132, 57—62; № 133, 49—53; № 134, 109—112 (франц.; рез. нем., англ., исп.).—Обзор, содержащий: классификацию основных видов пламен как предварительно перемешанных газов, так и диффузионных (включая горение распыленных жидких топлив); методы расчета т-ры горения в условиях постоянства объема и давления; применение этих расчетов для ракетных камер; принципы стабилизации пламен; свойства детонационного горения. Библ. 24 назв. А. С.

9Б456. **Разреженные диффузионные пламена окиси азота и фтора.** Rapp Donald, Johnston Harold S. Nitric oxide-fluorine dilute diffusion flame. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 695—699 (англ.).—Разреженные диффузионные пламена F_2 в NO получались методом Поляни, при истечении струи N_2, содержащего 1% F_2, из сопла (стальная трубка диам. 1,8 *мм*) в медный цилиндр диам. 50 *мм*, через который пропускается струя N_2 с 10% NO при давл. 3 *мм* рт. ст. Выход продуктов р-ции на различных расстояниях от сопла определялся по распределению интенсивности свечения, измеряемой с помощью микрофотометра по фотографиям пламен с различными выдержками. Получено выражение для константы скорости р-ции: $k = 6 \cdot 10^{11} \exp(-1500/RT)$ *см*^{3}*/моль сек*. Авторы предполагают, что скорость р-ции лимитируется стадией: $NO + F_2 \rightarrow ONF + F$, за которой следует р-ция $NO + F \rightarrow ONF^*$. А. Соколик

9Б457. **Кинетические параметры для пламен водорода и этилена, выведенные из измерений условий обратного проскока.** Fine B. Kinetic parameters for the hydrogen and ethylene flames from flashback measurements. «Combustion and Flame», 1960, 4, № 3, 243—252 (англ.).—Для определения кинетич. параметров пламен H_2 и C_2H_4 были использованы данные измерений критич. величины градиента скорости в пограничном слое при обратном проскоке пламени горелки $g = 8\bar{u}D$, где $\bar{u}$ — средняя скорость течения на выходе из горелки, D — ее диаметр. Из общего соотношения: $g \sim [p^{r-1}F(T_f)]$, где p — давление, T_f — т-ра пламени, может быть определен общий порядок р-ции в пламени r. Из результатов измерений автора и литературных данных для давл. < 1 *атм* получены значения r для H_2 2,3, для C_2H_4 1,8. Из зависимости величины $\lg[(T_0/298)^{-1}x_2^{1-r}]$, (в которой T_0 — начальная т-ра, x_2 — конц-ия O_2) от $1/T$ автор получает эффективные энергии активации р-ции в пламени, величины которых при повышении т-ры пламени растут для горючих смесей разб. N_2 и остаются постоянными при разбавлении Ar. А. Соколик

9Б458. **Роль перекисей в сгорании углеводородов. Влияние дитретичной бутилперекиси на различные предпламенные стадии окисления метилциклогексана и бензола.** Salooja K. C. The role of peroxides in the combustion of hydrocarbons: effect of di-*t*-butyl peroxide on the different pre-flame stages of methylcyclohexane and benzene. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, 24, № 5-6, 336—344 (англ.).—Исследовалось влияние дитретичной бутилперекиси (I) на окисление метилциклогексана (II) как топлива, дающего три предпламенные стадии: холоднопламенную и стадии отрицательного и положительного температурного коэф., а также на окисление бензола, для которого характерна одна (третья) стадия. Опыты проводились с впрыском топлива (или топлива, содержащего I) в поток холодного воздуха, поступающего в нагретую часть реакционной кварцевой трубы. Добавка к топливу 5 мол.% I снижает т-ру начала окисления для обоих топлив до ~240°, но только в случае II окисление охватывает основное топливо. Индуцируя возникновение холодного пламени, I тормозит последующее окисление в стадии отрицательного температурного коэф. и промотирует р-цию в стадии положительного коэф. В механизме торможения главная роль отводится превращению перекисных радикалов в спирты. А. Соколик

9Б459. **Прохождение взрыва через узкие цилиндрические каналы.** Wolfhard H. G., Bruszak A. E. The passage of explosions through narrow cylindrical channels. «Combustion and Flame», 1960, 4, № 2, 149—159 (англ.).—В связи с проблемой подбора взрывобезопасных зазоров в электрич. рудничной аппаратуре исследовался механизм распространения взрыва через узкие каналы. Стехиометрич. смесь CH_4-O_2-N_2 с переменным кислородным индексом $I_O = [O_2]/[O_2 + N_2]$ воспламенялась от искры в цилиндрич. камере диам. 3,4 и высотой 8,7 *см*, соединенной цилиндрич. каналом диам. 0,6—3,0 *мм* с большой камерой диам. 9 и высотой 61 *см*, заполненной испытуемой смесью горючего с воздухом. Критич. величина $I_O(I_O$(крит.)), при которой в данных условиях происходит передача взрыва, для смесей метана и этана минимальна при 20%-ном избытке воздуха, а для смесей CO уменьшается с ростом конц-ии CO. При уменьшении диаметра канала I_O (крит.) растет особенно резко для диам. < 1 *мм*. При изменении длины канала I крит.) проходит через минимум при длине 5—10 *мм*. А. Соколик

9Б460. Об измерении задержек воспламенения при высоких температурах. Когарко С. М., Борисов А. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1348—1353.—Исследовалось воспламенение углеводородо-воздушных смесей в ударной волне, отраженной от торца трубы. Опыты проводились в трубе, состоящей из 3 секций: 1), в которой распространяется детонационная волна в смеси $CH_4 + 2O_2$; 2) отделенной от 1-й диафрагмой и заполненной буферным инертным газом; 3) отделенной от 2-й краном и заполненной испытуемой смесью. Состояние газа в отраженной волне определялось по скорости падающей волны, которая измерялась методом непрерывной фоторазвертки света, проходящего через слой водн. р-ра желатина, нанесенного на стеклянное окно. Задержка воспламенения τ определялась по регистрациям момента воспламенения на осциллограмм ионизационного тока с помощью датчика, расположенного в торце трубы. Изменение τ с т-рой в отраженной волне (без учета изменения давления) дает следующие значения величин A и B в ф-ле: $\tau = A\exp(B/T)$ для стехиометрич. воздушных смесей: CH_4 $A = 10^{-14}$, $B = 30{,}25$ *ккал*; C_7H_{16} $A = 10^{-10}$, $B = 16.1$; C_6H_6 $A = 10^{-13,6}$, $B = 26{,}2$; C_4H_{10} $A = 10^{-11,9}$, $B = 20{,}2$. С учетом изменения давления в ударной волне получено для C_7H_{16} $A = 10^{-9}$, $B = 13{,}9$. Для парафиновых углеводородов от CH_4 до C_7H_{16} при т-рах сжатия $> 1500°$ К величины τ почти одинаковы ($\leqslant 10^{-5}$ сек). Выше 1200° τ для пропана, бутана и гептана больше, чем для бензола.

А. Соколик

9Б461. Поведение азотисто-водородной кислоты в ударной волне; новые данные о системе полос $^3\Pi - {^3\Sigma}$ NH. Guenebaut Henri, Pannetier Guy, Goudmand Pierre. Sur le comportement de l'acide azothydrique dans une onde de choc; donnée nouvelle sur le système $^3\Pi - {^3\Sigma}$ de NH. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 11, 1166—1168 (франц.) В ударной трубе с перепадом давления 750/1 исследовался спектр свечения, возникающего при распространении ударной волны в N_3H или N_3D. Для устранения в спектре линий металла (Fe или Cu) были использованы (для секции низкого давления) трубы из пирекса и диафрагмы из ацетилцеллюлозы. В основной серии полос $v' - v'' = 0$ триплета NH $^3\Pi - {^3\Sigma}$ обнаружена новая вибрационная полоса (3,3) при 3402 А. В опытах с N_3D установлено соответствующее изотопич. смещение. Сплошное излучение, начинающееся при 4200 А, связывается с возбуждением радикала NH_2.

А. Соколик

9Б462. О существовании ненормального режима горения при зажигании некоторых проперголей на базе азотной кислоты. Bernard Michel L. J. Sur l'existence d'un régime anormal dans l'allumage de certains propergols à acide nitrique. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 26, 4361—4363 (франц.).—При воспламенении некоторых ракетных топлив (этилендиамин, диэтиламиноэтанол гидразин, триэтиламин, диметилгидразин) наблюдались ненормально высокое повышение давления — до 100 *ат* и разрывы камер сгорания. Обнаруженный при этом твердый осадок оказался сходным с динитратом этилдиамина, способным к детонации при резких скачках давления в камере. Ненормальный режим воспламенения перечисленных топлив объясняется образованием промежуточных продуктов такого типа, обладающих свойствами ВВ. А. Соколик

9Б463. Применение закона подобия при взрывах к явлению передачи детонации. Беляев А. Ф., Садовский М. А., Тамм И. И. «Ж. прикл. механ. и техн. физ.», 1960, № 1, 3—17.—Для выяснения параметров активного заряда ВВ, определяющих расстояние передачи детонации (ПД) пассивному заряду, измерялись расстояния 50%-ной вероятности ПД методами непрерывной развертки свечения и лупы времени. Из опытов со сферич. активным и цилиндрич. пассивным зарядами авторы делают вывод, что ПД связана с величиной давления в ударной волне, которое может быть определено по измеренной скорости разлета продуктов детонации. Расстояния ПД $\sim (C)^{1/3}$, где C — тротиловый эквивалент заряда. В условиях 50%-ной ПД наблюдается задержка возникновения детонации 10—20 *μсек*. При меньшем времени действия для ПД необходимо меньшее расстояние. Для зарядов несферич. формы условия ПД осложняются направленным действием взрыва.

А. Соколик

9Б464. Измерение температуры пламен взрывчатых веществ методом обращения спектральной линии. Mizushima Yon Yojiro. «Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo», 1960, **55**, № 1, 23—33, 2 (японск.; рез. нем.).—Т-ры невзрывного горения ВВ определялись методом обращения *D*-линии Na. Приводятся измеренные т-ры в атмосфере O_2, Ar, CO_2 для тринитротолуола, тетрила, пентолита и промышленных ВВ.

А. Соколик

9Б465. О передаче детонации через газовый промежуток. Hikita T., Yoneda K. «Когё каяку кекайси, J. Industr. Explos. Soc., Japan», 1960, **21**, № 1, 21—23 (японск.; рез. англ.).—Изучалась передача детонации в конденсированных ВВ через промежуток, заполненный различными газами. Результаты представлены в виде критич. длин промежутка, критич. скоростей детонации и задержек инициирования воспринимающего заряда. С понижением давления скорость инициирующей волны повышается. Заметное влияние O_2 на инициирование связано, по-видимому, с его способностью окислять принимающий заряд. Представлены фотографии для различных случаев передачи детонации.

Резюме авторов

9Б466. Замечания о явлении сверхвысокой скорости волны в конденсированных взрывчатых веществах. Chaiken R. F. Comments on hypervelocity wave phenomena in condensed explosives. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 760—761 (англ.).—В работах (РЖХим, 1958, № 15, 49641; 1961, 5Б593) и работах автора, при детонации конденсированных ВВ, напр. нитрометана, наблюдалось распространение свечения за фронтом инициирующей ударной волны со скоростью, значительно превышающей скорость стационарной детонационной волны (D_s). Это явление трактуется как возникновение волны р-ции с конечным периодом индукции за фронтом ударной волны и распространение волны в ударно сжатом газе с суммарной скоростью $D_s + U$, где U — скорость частиц за фронтом инициирующей ударной волны.

А. Соколик

9Б467. Газохроматографическое исследование продуктов разложения смешанных солей. Dreyer Hans, Nehring Dietwart. Gaschromatische Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von Mischsalzen. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 6, 132 (нем.).—Газохроматографический метод использован для качеств. и количеств. анализа газов, образующихся при термич. разложении смешанных формиатов, оксалатов и карбонатов. Газообразные продукты разложения, освобожденные от паров воды, вместе с газом-носителем поступали в хроматографич. колонку, заполненную активированным углем. Разделение газов проводили при 25°. Для полного разделения продуктов разложения, образующихся при 800°, длина хроматографич. колонки должна быть $\geqslant 3$ *м*. Приведена хроматограмма газообразных продуктов, образующихся при разложении 5,1 *мг* смешанного формиата Ni и Mg, содержащего 45,4 мол.% Ni.

М. Сахаров

9Б468. Диссоциация трехокиси урана. Власов В. Г., Лебедев А. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Черн. металлургия», 1960, № 7, 5—9.—Методом непрерывного взвешивания в высоковакуумной установке изучали кинетику диссоциации UO_3 (I) при 450—550°. При длительности опытов 1 час полную диссоциацию I до U_3O_8 наблюдали только при 550°. Диссоциация I при всех изученных т-рах характерезуется в началь-

ном периоде постоянной скоростью разложения. Определены кинетич. ур-ния для диссоциации I и предложен механизм процесса. Кажущаяся энергия активации процесса диссоциации I, рассчитанная для начальных стадий (до 30%) восстановления, равна 37,2 *ккал/моль*, что хорошо совпадает с тепловым эффектом р-ции $6UO_3 = 2U_3O_8 + O_2$, равным (35 *ккал/моль*).
Л. Березкина

9Б469. Изучение кинетических особенностей течения процесса восстановления четыреххлористого титана магнием. Огурцов С. В., Резниченко В. А. В сб. «Титан и его сплавы». Вып. 4. М., АН СССР, 1960 132—139.—Приводятся результаты изучения кинетич. особенностей восстановления $TiCl_4$ магнием в начальный период процесса взаимодействия и при использовании 20, 40 и 60% $TiCl_4$. Резюме авторов

9Б470. Влияние давления и измельчения на восстановление закиси никеля водородом. Iida Yoshio, Shimada Kenzo. Effect of compacting and grinding on the hydrogen reduction of nickel oxide. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 9, 1194—1196 (англ.).—Исследовано влияние давления таблетирования (0—2000 *кг/см²*) и измельчения монокристаллов NiO (до 50 μ) на скорость *v* восстановления водородом NiO в изотермич. условиях (200°). Исследовано также восстановление NiO, полученной прокаливанием $NiSO_4$ (размер частиц 0,5 μ). Установлено, что *v* возрастает с повышением давления до 1000 *кг/см²*. При дальнейшем повышении давления *v* несколько снижается. Уд. вес образцов с повышением давления возрастает, но уд. поверхность изменяется незначительно. *v* измельченных монокристаллов NiO выше *v* образцов, полученных прокаливанием. По мнению авторов, увеличение *v* связано с искажениями решетки, возникающими в кристаллах в результате пластич. деформации при измельчении и давлении. В. Штерн

9Б471. Тонкие окисные пленки на титане, цирконии, молибдене и сплавах титана. Андреева В. В., Алексеева Е. А. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 1, 106—109.—При 50—400° в токе O_2 изучена кинетика окисления Ti, Zr, Mo, сплава Ti с 10% Mo и сплава Ti с 3% Al и 5% Cr при 50—400°. С применением оптич. поляризационного метода измерения толщин тонких невидимых пленок окислов установлено, что окисление Zr становится заметным при 50°, окисление Ti и сплава Ti + 10% Mo при 100°, окисление Mo и сплава Ti + 5% Cr + 3% Al при 150°. При этих т-рах у всех изученных металлов и сплавов скорость окисления практически доходит до нуля и окисление прекращается, когда образующаяся пленка достигает некоторой предельной толщины. При повышении т-ры (в случае Zr и Mo > 200°, в случае Ti и сплавов, указанных выше, > 350°) наблюдается быстрый рост толщины пленки. Вычислены энергии активации процесса окисления. Из этих данных следует, что процесс взаимодействия Zr и Mo с O_2 протекает по одному и тому же механизму. Значительно более высокая устойчивость сплава Ti с 5% Cr и 3% Al к окислению по сравнению с чистым Ti, по-видимому, объясняется образованием смешанного окисла типа шпинели.
А. Штейнберг

9Б472. Изучение кинетики окисления, нитрирования и гидрогенизации урана. Adda Yves. Etude cinétique de l'oxydation, de la nitruration et de l'hydruration de l'uranium. Rapp. CEA, 1958, № 757, 57 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Различными физ.-хим. методами изучена кинетика окисления, гидрогенизации и нитрирования U. Эксперим. результаты показывают, что кинетика этих р-ций зависит от многих факторов; правило Пиллинга и Бедуёртса выполняется только в очень немногих случаях, что, по-видимому, связано с наличием большого числа механич. дефектов в соединениях, полученных путем сухой коррозии металлич. U. Резюме автора

9Б473. Глубина окисления графита. Теоретическое исследование. Dodson M. H. The depth of oxidation of graphite: a theoretical approach. Developm. and Engng Group. U. K. Atomic Energy Author., 1960, Rept N [illegible] (CA), 16 pp. (англ.).—При р-ции графита с O_2 глубина окисления *L* равна $L = (Z/K_v)^{0,5}$, где *Z* — эффективный коэф. диффузии кислорода в газе, находящемся в порах графита, K_v — константа скорости (выраженная через объем потребленного O_2). Когда *L* намного меньше размеров образца графита, скорость окисления на расстоянии *x* от поверхности пропорциональна exp $(-x/L)$. Аналогичные результаты получены и при р-ции графита с CO_2. Для изученного сорта графита отношение *Z* к обычному коэф. диффузии в газе равно ~ 0,02. Из резюме автора

9Б474. Реакция углерода с двуокисью углерода при высоких давлениях. Blackwood J. D., Ingeme A. J. The reaction of carbon with carbon dioxide at high pressure. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 2, 194—[illegible] (англ.).—В проточном реакторе при 790—870° исследовали кинетику и механизм взаимодействия активных углей с CO_2 (р-ция (1)) при давл. 5—40 *атм*, а также влияние на р-цию (1) добавок CO к CO_2. При высоких парц. давлениях CO_2 и CO скорость образования CO больше, чем это следует из предположения, высказанного ранее (Gadsby и др., «Proc. Roy. Soc.», 1948, A[illegible], 357); предложен механизм процесса, включающий дополнительную стадию взаимодействия молекулы CO_2 с адсорбированной молекулой CO: $CO_2 + CO(адс.) \rightarrow 2CO + O(адс.)$. Выведено ур-ние скорости р-ции (1), удовлетворительно согласующееся с эксперим. данными. Показано, что реакционные способности углей, приготовленных при различных т-рах, зависят от содержания в них кислорода. Сделан вывод, что активные центры при взаимодействии углей с CO не совпадают с активными центрами при р-ции углей с водяным паром. Из резюме авторов

9Б475. Поверхностные явления при взаимодействии твердого MgO с различными газами при высоких температурах. Speros D. M., Shupp L. S. Surface phenomena during the interaction between MgO (s) and verious gases at elevated temperatures. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 15, № 1-2, 157—166 (англ.)

9Б476. К вопросу об образовании бемита при реакции между алюминием и кипящей или перегретой водой. Altenpohl D. Zur Frage des Auftretens von Böhmit bei der Reaktion zwischen Aluminium und koohendem oder überhitztem Wasser. Aluminium (BRD), 1960, 36, № 8, 438—441 (нем.; рез. англ., франц.).—Физико-химическими методами изучали окисление Al дистил. водой и парами H_2O при 97—350°. Изучение продуктов р-ции методом ИК-спектрального анализа показало, что при т-рах > 250° образуется кристаллич. бемит, а при 100—250° — псевдобемит, молекула которого содержит более одной молекулы H_2O. При кратковременном кипячении Al в дистил. воде образуется $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. По электронографич. данным поверхностный окисный слой состоит из двух или из трех окисных слоев с различными структурами и растворимостями. Образование байерита не обнаружено.
Л. Березкина

9Б477. Успехи в изучении гетерогенного катализа. Kemball Charles. Progress in the study of heterogeneous catalysis, «Proc. Chem. Soc.», 1960, Aug., [illegible]—274 (англ.).—Обзорный доклад. Библ. 28 назв

9Б478. О природе неоднородности активной поверхности полупроводниковых контактов. Кейер Н. П. «Пробл. кинетики и катализа», 1960, 10, 73—7[illegible]. Предложена гипотеза для объяснения данных по влиянию введения окиси лития и окиси железа в NiO на адсорбцию газов-доноров и акцепторов электронов (РЖХим, 1958, № 14, 46142; 1959, № 11, 37919). Автор считает, что в NiO активными центрами хемосорбции

газов-доноров с миним. энергией активации являются катионы Ni^{3+}, не связанные с катионами Li^{+}. Наличие вблизи Ni^{3+} катионов Li^{+} снижает активность Ni^{3+} в адсорбции, что автор связывает с влиянием электростатич. поля, создаваемого избыточным отрицательным зарядом кислородного иона вблизи Li^{+}. Активность катионов Ni^{2+}, являющихся центрами адсорбции газов-акцепторов (напр., кислорода: $Ni^{2+} + O_2$ (газ) $\rightleftarrows Ni^{3+} + (O_2^{-})$ (адс.), повышается в присутствии нескомпенсированного отрицательного заряда вблизи Li^{+}. Неравноценное положение катионов Ni^{3+} и Ni^{2+} по отношению к примесному катиону с аномальным нескомпенсированным зарядом приводит к неоднородности активных центров адсорбции.

В. Фролов

9Б479. **Магнитные свойства нанесенных платиновых катализаторов.** Haberditzl W., Nicolau C. Zum magnetischen Verhalten von Platin-Trägerkatalysatoren. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 11, 251—252 (нем.).—Измерена магнитная восприимчивость χ катализаторов состава Pt : C = 5 : 100, приготовленных пропиткой активного угля р-ром H_2PtCl_6 с последующим восстановлением гидразингидратом. Найденное высокое значение $\chi = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$ CGS, по мнению авторов, указывают, что Pt частично содержится в катализаторе в виде атомов и, возможно, входит в состав комплексных соединений.

А. Ш.

9Б480. **Отравление катализаторов с неоднородной поверхностью.** Krause A. Die Vergiftung der inhomogenen Katalysatoroberfläche. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 7, 373—377 (нем.; рез. русск.).—На основе выдвинутой автором ранее модели активных центров поверхности катализаторов (РЖХим, 1961, 1Б493) предлагается хим. схема взаимодействия активных центров с ядами и промоторами. Автор считает, что эти схемы могут объяснить особенности отравления катализаторов с широко неоднородными поверхностями и появление максимумов модифицирования катализаторов, описанные ранее (Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, 1947).

С. Р

9Б481. **Химия катализатора.** Макисима С., Сайто Я. «Кагаку коге, Chem. Ind. (Japan)», 1960, **11**, № 10, 929—932 (японск.).—Обзорная статья.

9Б482. **Влияние различной газовой обработки на каталитические и магнитные свойства окисно-хромового катализатора.** Баландин А. А., Рождественская И. Д., Слинкин А. А. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 1, 110—113.—Проведено сравнение магнитных свойств ряда препаратов Cr_2O_3, полученных обработкой $Cr(OH)_3$ в атмосфере воздуха, H_2 и атомарного водорода, и их каталитич. свойств по отношению к разложению *изо*-C_3H_7OH (р-ция (1)) и дегидрогенизации C_6H_{12} (р-ция (2)). Найдено, что в зависимости от условий обработки получаются образцы, различающиеся как по магнитным, так и по каталитич. свойствам. Обработка атомным H приводит к резкой инактивации катализатора в отношении р-ции (2) и усилению дегидратации в р-ции (1). Обнаружено отсутствие однозначной связи между магнитными и хим. характеристиками катализаторов.

В. Вассерберг

9Б483. **Радиационные повреждения твердых тел и катализаторов.** Turkevich John. Radiation damage and catalysis. «Large Radiat. Sources Ind. Vol. 2. «Vienna, 1960. 111—117. Discuss., 117 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—При воздействии нейтронного излучения изменяются оптич. свойства ZnS и каталитич. активность древесного угля по отношению к пара-орто-конверсии водорода и к дейтеро-водородному обмену.

Из резюме автора

9Б484. **О механизме изотопного обмена водород — дейтерий на никеле.** Schwab G.—M., Killmann E. Zum Mechanismus des Wasserstoff — Deuterium — Austausches an Nickel. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, **24**, № 1-2, 119—129 (нем.).—В циркуляционной системе при 100—165° изучали кинетику изотопного обмена водорода с дейтерием на Ni-катализаторе. Скорость обмена описывается ур-нием: $d[HD]/d\tau = 2{,}3\,B \times \times (\overline{[HD]} - [HD])$ (где [HD] — текущая, $\overline{[HD]}$ — равновесная конц-ии HD, τ — время, B — постоянная). Найдено значение энергии активации 7,5 *ккал/моль*. При увеличении парц. давления D_2 в смеси $H_2 + D_2$ начальная скорость обмена повышается. Обсуждаются различные возможные механизмы обмена. Авторы считают, что эксперим. результаты лучше всего согласуются со следующим механизмом H — D-обмена: $MH_2 + MD_2 \rightleftarrows 2MHD$; $2MHD \rightarrow 2M + 2HD$. По мнению авторов, лимитирующей стадией процесса является р-ция между двумя соседними адсорбированными молекулами H_2 и D_2.

В. Линде

9Б485. **Изучение каталитического разложения окиси углерода.** Schenck Hermann, Maschlanka Walter. Untersuchungen über die katalytische Beeinflussung des Zerfalls von Kohlenmonoxyd. «Arch. Eisenhüttenwesen, 1960, **31**, № 5, 271—277 (нем.).—Исследованы условия каталитич. разложения CO: $2CO \rightarrow C + CO_2$ на ряде Fe-катализаторов, приготовленных различными методами. Р-цию проводили в проточной и циркуляционной системах; активность катализатора оценивали по кол-ву отложившегося C и по содержанию CO_2 в отходящем газе. Наибольшая скорость разложения найдена при $\sim 550°$. Понижение т-ры предварительного восстановления катализатора от 900° до 400° повышает скорость разложения CO; по мнению авторов, это обусловлено сохранением дефектов — активных центров в решетке катализатора. Повышение содержания CO_2 в смеси с CO снижает степень распада CO. H_2S и SO_2, добавленные в кол-вах $\sim$ 0,01—0,10% к CO, вызывают необратимое, а добавление $(CN)_2$, NH_3, Cl_2 и NO_2 — обратимое отравление Fe-катализаторов. Авторы считают, что полученные результаты могут способствовать пониманию механизма металлургич. процессов.

В. Линде

9Б486. **Окисление окиси углерода на закиси никеля.** Matsuura Ikuya, Kubokawa Yutaka, Toyama Osamu. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1003—1007, A72 (японск.; рез. англ.).—Динамическим методом при 200—500° и давл. 0,1—760 *мм* рт. ст. исследована кинетика окисления CO на NiO и NiO с добавками Li^{+} и Cr^{3+}. В ходе р-ции измеряли электропроводность катализаторов. Кинетич. результаты соответствуют данным Вагнера и Хауффе (Wagner C., Hauffe K., Z. Elektrochem., 1938, **44**, 172) и показывают, что контролирующей стадией р-ции является взаимодействие CO с кислородом решетки. Энергии активации р-ции одинакова для чистой NiO и для легированных образцов NiO (16—18 *ккал*). Эти результаты отличаются от данных Шваба (РЖХим, 1956, № 15, 46436), полученных в статич. условиях, где, как указывают авторы, возможно отравляющее действие CO_2.

А. Крылова

9Б487. **Каталитическая активность различных ферритов.** Fukudome Miyoshi, Kusano Kazuhito «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1166—1190 (японск.; рез. англ.).—Изучены структура и каталитич. активность по отношению к конверсии водяного газа (р-ция (1) различных ферритов (Ф), приготовленных сухим способом при 1000—1200° и содержащих один из переходных элементов группы железа. Большинство Ф малоактивны, но Ф, содержащие CoO или NiO, обладают высокой активностью. В частности, очень активен $CoO \cdot Fe_2O_3$; на нем р-ция (1) даже при 300° протекает более чем на 90%. Катализаторы приобретают достаточно высокую активность только после контакта с реагирующим газом в тече-

ние нескольких часов при т-ре конверсии. Это может быть связано с восстановлением катализатора реагирующим газом. Спекание катализаторов, по-видимому, не понижает их активности. Резюме авторов

9Б488. **Синтез углеводородов из окиси углерода и водяного пара. Сообщение V. Кинетика и механизм реакции на железных и кобальтовых катализаторах.** Kolbel Herbet, Hammer Hans. Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf. V. Mitt. Kinetik und Mechanismus der Reaktion an Eisen- und Koblatkatalysatoren. «Z. Elektrochem.», 1960, **64**, № 2, 224—234 (нем.).—В проточной установке при 180—280° и давлениях до 25 *ат* изучены кинетика и механизм синтеза парафинов, олефинов и кислородсодержащих соединений из CO и водяного пара на Fe- и Co-катализаторах. Скорость расхода CO можно выразить ур-нием: $r = k_1 \cdot p_{CO}{}^a \cdot p_{H_2O}{}^b + k_2 p_{CO}{}^c \cdot p_{H_2}{}^d$ (r — суммарная скорость синтеза, $p_{CO}{}^a$, $p_{H_2O}{}^b$, $p_{CO}{}^c$ и $p_{H_2}{}^d$ — парц. давления компонентов реагирующей смеси, k_1 — константа скорости образования H_2 в ходе процесса, k_2 — константа скорости расходования H_2). Кинетич. кривые показывают, что в изучаемом процессе участвует ряд сопряженных р-ций. Установлено образование водорода как промежуточного продукта процесса синтеза. Сообщение IV см. РЖХим, 1959, № 19, 67318. В. Линде

9Б489. **Исследование кинетики окисления сернистого ангидрида на платиновом катализаторе в условиях установившегося химического равновесия.** Ройтер В. А., Стукановська Н. О., Корнійчук Г. П., Воліковська Н. С., Голодець Г. І. Дослідження кінетики окислення сірчастого ангідриду на платиновому каталізаторі в умовах стану хімічної рівноваги. «Доповіді АН УРСР», 1960, № 9, 1241—1244 (укр.; рез. русск., англ.).—При помощи применения радиоактивного изотопа серы в качестве метки исследована кинетика окисления сернистого ангидрида на Pt-сетке в условиях равновесия, а при помощи обычного проточно-циркуляционного метода — вне равновесия. Показано, что кинетика в обоих случаях одинакова, что свидетельствует об общности механизма. Обосновывается схема течения р-ции. Наблюденные различия в величинах теплот активации и констант скоростей в обоих случаях объяснены отравлением платины кислородом в условиях равновесия.

Резюме авторов

9Б490. **Рений как дегидрирующий катализатор.** Баландин А. А., Карпейская Е. И., Толстопятова А. А. В сб. «Редк. металлы и сплавы». М., Металлургиздат, 1960, 72—79.—Приведены данные об активности рениевых катализаторов по отношению к дегидрированию C_6H_{12}, дегидроциклизации *н*-гептана и 1,4-бутандиола и дегидрированию боковых цепей жирноароматич. углеводородов. Отмечая широкие возможности рения как дегидрирующего катализатора, авторы указывают на недостатки изученных ими образцов: необходимость работы при более высоких т-рах, чем с катализаторами VIII группы, и малую стабильность. С. Киперман

9Б491. **Изучение поверхностных свойств Pd/силикагель-катализаторов гидрогенизации ацетилена.** Sato Masaki. «Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo», 1960, **55**, № 5, 165—175, 18—19 (японск.; рез. англ.).—Изучены величины уд. поверхности, распределение пор, адсорбционная способность и каталитич. активность различных катализаторов Pd/силикагель (Ка). Уд. поверхность Ка, как правило, повышается с увеличением содержания Pd (α), и только при увеличении α от $1{,}42 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}10^{-4}$ *г/г* уменьшается. Средний диаметр пор при увеличении α изменяется от 30 до 37 А. При добавлении промоторов (Pb или Fe) размеры пор существенно изменяются. Адсорбционная емкость падает с увеличением α и достигает минимума при $\alpha = 1{,}14 \cdot 10^{-4}$ г/г. При дальнейшем увеличении α адсорбционная емкость увеличивается и достигает максимума при $\alpha = 2{,}84 \cdot 10^{-4}$ *г/г*. Из резюме авторов

9Б492. **Исследование превращений циклогексана на молибденовом катализаторе.** Бурсиан Н. Р., Маслянский Г. Н. «Ж. общ. химии», 1960. **30**, № 11, 3702—3708.—Изучены превращения C_6H_{12} на Mo-катализаторе (MoO_3/Al_2O_3) при 455—495°, давления H_2 10—39 *ат* и разных соотношениях H_2 и углеводорода. Показано, что в этих условиях на катализаторе протекают 2 параллельные и обратимые р-ции — дегидрирование C_6H_{12} в C_6H_6 и изомеризация C_6H_{12} в метилциклопентан. При 455—495° и давлении H_2 ~20 *ат* скорости р-ций изомеризации и дегидрирования C_6H_{12} соизмеримы. Количественное соотношение C_6H_6 и метилциклопентана в катализате меняется по мере увеличения глубины превращения C_6H_{12}. С увеличением давления H_2 скорость образования C_6H_6 уменьшается, а скорость образования метилциклопентана растет.

Резюме авторов

9Б493. **О влиянии природы металлов на их каталитическую активность.** Баландин А. А., Тетени П. «Докл. АН СССР», 1960, **132**, № 3, 577—580.—Получены данные о кинетике дегидрирования изопропилового спирта (р-ция (1)) в присутствии Ag, Pt или Pd в проточной системе при 206—296° и давл. 1 *атм*. Определены значения относительных адсорбционных коэф., констант скорости р-ции по ур-нию А. А. Баландина (Ж. общ. химии, 1942, **12**, 160) и энергии активации (E). Значения E сопоставлены с физ. свойствами различных катализаторов, активных по отношению к р-ции (1). Сделан вывод о наличии линейной связи между E и межатомными расстояниями в решетках Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Ag, а также об отсутствии симбатности между изменением электронных свойств и значений E при переходе от одного металла к другому. С. Киперман

9Б494. **Гидрирование 2-метилбутена-1 в присутствии платиновой черни в среде дейтерированного спирта.** Казанский Б. А., Панченков Г. М., Лазарев В. И. Докл. АН СССР, 1960, **132**, № 4, 832—835.—При гидрировании 2-метилбутена-1 (I) на платиновой черни при 20° в р-ре этанола, содержащего 3,3% C_2H_5OD, получается изопентан, содержащий до 2,3% *изо*-$C_5H_{11}D$. В отсутствие H_2 образуется 0,67% монодейтерозамещенного I. В отсутствие I образуется 3,4% HD. Авторы считают, что вначале происходит изотопный обмен с водородом, а затем присоединение образующегося HD к I. Меньшее содержание дейтерия в конечном продукте, чем в водороде, авторы объясняют различием скоростей гидрирования и изотопного обмена; общей лимитирующей стадией для этих процессов является сорбция водорода на Pt; непосредственного обмена I со спиртом в изученных условиях не происходит. С. Киперман

9Б495. **О механизме действия модифицирующих добавок на селективность окиси цинка по отношению к дегидрированию и дегидратации изопропилового спирта.** Жаброва Г. М., Владимирова В. И., Виноградова О. М. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 6, 1375—1378.—Модифицированные образцы ZnO катализатора приготовляли путем дозированного введения в поверхность ZnO добавок Na_2O и Li_2O (пропиткой ZnO соответствующими оксалатами с последующим их разложением при 450—500°). Введение добавок $ZnSO_4$ осуществляли хим. сорбцией из его р-ра. Определение уд. поверхностей исследуемых образцов производили по адсорбции *н*-гептана хроматографич. методом, а для некоторых образцов — по адсорбции Kr при 196° по методу БЭТ. Сопоставляя полученные кинетические, хемосорбционные и электронные характеристики действия модифицирующих добавок на про-

цессы дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта, авторы приходят к выводу, что дегидрирование является электронным (донорно-акцепторным) процессом, роль лимитирующей стадии которого играет акцепторная стадия десорбции ацетона. Дегидратацию изопропилового спирта авторы считают процессом кислотного типа, осуществляемым путем переноса протонов от катализатора к реагирующей молекуле и обратно. И. Гуревич

9Б496. **Изомеризация *цис*-стильбена и *цис*-коричной кислоты при каталитическом гидрировании.** Bellinzona Giuseppe, Bettinetti Gian Franco. Isomerizzazione del cis stilbene e dell'acido cis cinnamico con idrogeno e catalizzatori. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 2-3, 426—433 (итал.).—Методом абсорбционной ИК-спектрофотометрии определялась степень стереоизомеризации (α) *цис*-стильбена при каталитическом его гидрировании. Предварительными опытами было установлено, что в отсутствие H_2 из всех применявшихся катализаторов только Ru на угле в спирт. р-ре приводил к заметной стереоизомеризации. При гидрировании максим. α (38%) была обнаружена с Rh-катализатором на Al в р-ре безводн. C_2H_5OH при нормальных т-ре и давлении. С Pd-катализаторами в тех же условиях получены α 4—13%, а с Pt-Адамса 2%. Такие же небольшие α были получены с Pt и Ru на угле. $N(C_2H_5)_3$ уменьшает α в спирт. р-рах, но при этом ускоряется сама р-ция гидрирования. Повышение т-ры способствует стереоизомеризации. При каталитич. гидрировании *цис*-коричной к-ты в различных условиях $\alpha \leqslant 2\%$. Обсуждается механизм стереоизомеризации. Б. Каплан

9Б497. **I. Изучение поведения адсорбированного водорода в реакциях гидрирования органических веществ на платиновом и родиевом электродах-катализаторах.** Хомченко Г. П., Гришина Т. М., Красникова Л. Я., Плетюшкина А. И., Цинцевич В. М., Вовченко Г. Д. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 5, 39—46.—С помощью электрохим. методов установлена каталитич. неравноценность адсорбированного водорода в р-циях гидрирования аллилбензола, ацетона, бутиндиола, кротонового и масляного альдегидов и кротоновой к-ты на Pt- и Rh-электродах-катализаторах. Определены колич. соотношения между активным, малоактивным и неактивным водородом в р-циях гидрирования. Показано, что реакционная способность водорода зависит от природы гидрируемых в-в, электрода и состава электролита. По отношению к изученным в-вам реакционноспособным является водород, характеризующийся малым значением энергии связи. Выявлена специфичность Rh-катализатора. В отличие от Rh, Pt имеет более широкий набор центров с различным адсорбционным потенциалом по отношению к водороду. Определено влияние состава электролита. При переходе от р-ров соляной к-ты к серной к-те и щелочи возрастает энергия связи адсорбированного водорода и в такой же последовательности убывает его каталитич. активность. Сопоставлены процессы каталитич. гидрирования с электрогидрированием в зоне до обратимого водородного потенциала и показано, что в обоих случаях р-ция идет через адсорбированный водород с малой энергией связи. Процесс электрогидрирования является каталитическим. Резюме авторов

9Б498. **Исследование в области парофазной каталитической гидратации ацетилена и его производных. VII. Изучение медькальцийфосфатных катализаторов.** Горин Ю. А., Светозарова В. М., Горн И. К., Крупышева Т. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 11, 3817—3822.—Показано, что нанесение 0,1—3% фосфата меди на фосфат кальция дает возможность получить высокоактивные и селективные катализаторы (Ка) для процесса гидратации C_2H_2. Установлена зависимость между активностью медькальцийфосфатного Ка и соотношением средних и кислых фосфатов кальция, входящих в его состав. Показано, что наибольшую активность и стабильность имеют Ка, состав которых приближается к среднему ортофосфату. Применение различных других солей двухвалентной меди в качестве добавки (0,1—0,3%) к фосфату кальция вызывает примерно такое же действие, как и равная добавка фосфата меди. Активность Ка, приготовленных с применением металлич. Cu и полухлористой меди, незначительна. На медькальцийфосфатных Ка при соответствующих условиях приготовления представляется возможным вести процесс гидратации C_2H_2 с циклом контактирования до 100 час. при общей длительности работы Ка до 600 час. Ч. VI см. РЖХим, 1960, № 10, 38033. Р. А.

9Б499. **Углеобразование при разложении изопропилового, *н*-гексилового спиртов и циклогексанола на катализаторе медь-силикагель.** Стегнер Г., Руденко А. П., Баландин А. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 11, 1930—1937.—При разложении изопропилового *н*-гексилового спиртов и циклогексанола на катализаторе Cu/силикагель наблюдается 3 механизма углеобразования при 200—950°. Предложены схемы механизмов углеобразования: а) низкотемпературный механизм (200—600°) — поликонденсация продуктов каталитич. дегидрогенизации спиртов (альдегидов и кетонов); б) промежуточный механизм (600—750°) — поликонденсация продуктов каталитич. дегидратации спиртов (пропилена, гексилена и циклогексена); в) высокотемпературный механизм (750—950°) — поликонденсация продуктов разложения исходных спиртов (низших парафинов и этилена), поликонденсация ароматич. углеводородов, предварительно образующихся при разложении спиртов, и поликонденсация самих исходных спиртов. Р. А.

9Б500. **Изменение фазового состава окисномедных катализаторов в процессе окисления пропилена в акролеин.** Вермель Е. Е. В сб. «Материалы Конференции молодых научн. сотрудн. (Вост.-Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР). Вып. 3». Благовещенск, 1960, 33—38.—Показано, что независимо от начального фазового состава катализатор 1,5% меди на карбиде кремния в процессе окисления пропилена постепенно приходит к равновесному состоянию между Cu_2O (70—80% Cu_2O) и CuO (30—20% CuO). Показано, что катализирующим в-вом при окислении пропилена в акролеин является Cu_2O. Установлено, что изменение фазового состава медного катализатора в процессе работы влияет на его активность. Резюме автора

9Б501. **Каталитическое окисление изохинолина воздухом. Часть II. Окисление и использование высококипящих фракций оснований каменноугольного дегтя. Часть IX.** Комацу Ф., Одзоно Я., Сакураи К., Комори Х. «Кору тару, Coal Tar», 1960, 12, № 8, 420—434 (японск.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 21, 74295.

9Б502. **Влияние состава ванадиевых катализаторов на их активность в процессе парофазного окисления фурфурола.** Шиманская М., Гиллер С. «LatvPSR Zinatņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 9, 93—102 (рез. англ., лат.).—Найдено, что катализатор, состоящий из окислов V и Mo и приготовленный с применением фосфорной к-ты и солей Ti, обладает в процессе парофазного контактного окисления фурфурола кислородом воздуха в малеиновый ангидрид высокой активностью (выход малеиновой к-ты 75—80%, а производительность катализатора 15—30 *г/часл*). Выяснено, что оптим. содержанием фосфорной к-ты в катализаторе является 10—15% по отношению к основной массе окисных компонентов. Применение восстановителя (щавелевой к-ты), а также кислотного способа приготовления оказывает отрицательное влияние на активность катализатора. Наиболее активные катализаторы получены на алюминие-

вом носителе, причем одинаковой активностью обладают катализаторы, приготовленные на Al-гранулах, цилиндрич. отрезках или спиралях из Al-проволоки. Обработка цилиндрич. отрезков Al к-тами оказывает отрицательное влияние на свойства катализатора, обработка щелочью не изменяет активности контакта.
Резюме авторов

9Б503. **Платиновые катализаторы риформинг-процессов.** Connor H. Platinum reforming catalysts. «Chemistry and Industry», 1960, № 48, 1454—1472 (англ.).—Обзор. Библ. 280 назв.

9Б504. **Успехи в катализе и близких областях. Том XI.** Eds Eley D. D., Selwood P. W., Weisz Paul B. Advances in catalysis and related subjects. Vol. XI. New York — London, Acad. Press Inc., 1959, X, 384 pp., ill. (англ.).—Том XI содержит статьи: Natta G., Pasquon I. Кинетика стереоспецифической полимеризации α-олефинов. Culver R. V., Tompkins F. C. Поверхностные потенциалы и адсорбция на металлах. Walker P. L., Frank Rusinko, Jr., Austin L. G. Реакции газов с углями. Kemball C. Каталитический обмен углеводородов с дейтерием. Chessik J. J., Zettlemoyer A. C. Теплоты смачивания и природа твердых поверхностей. Halpern J. Каталитическая активация водорода в гомогенных, гетерогенных и биологических системах.

9Б505. **Катализ. Том 7. Катализаторы окисления, гидратации, дегидратации и крекинга.** Ed. Emmett Paul Hugh. Catalysis. Vol. 7. Oxidation, hydration, dehydration and cracking catalysts. New York, Reinhold Publ Corp.; London, Chapman and Hall, 1960, VI, 378 pp., ill., £5 6 sh. (англ.)

9Б506. **Радиохимическое исследование промышленных катализаторов синтеза аммиака.** Синяк Ю. Е. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1960

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 9Б43, 9В59, 9Р90. Кинетика и механизмы р-ций 9Б51, 9Б53—9Б56, 9Б93, 9Б508—9Б515, 9Б577, 9Б584, 9Б587, 9Б588, 9Б591, 9Б595, 9Б599, 9В45, 9В56, 9Ж7—9Ж35, 9И153, 9М215, 9Р47, 9Р49, 9Р50, 9Р69, 9Р78. Горение и взрывы 9И329, 9Л573, 9Л575, 9М204—9М207, 9М213, 9М214. Гетерогенный органич. катализ 9Ж54, 9Ж69, 9Ж82, 9Ж106. Топохимия 9Б348, 9Б378. Произ-во и свойства катализаторов 9Л8, 9Л9, 9Л46, 9Л59, 9М166, 9М168, 9М169, 9Д152. Каталитич. процессы 9Л11, 9Л38, 9Л40. Адсорбция 9Б613. Опред. уд. поверхности металлич. порошков 9Б621. Исследование пористой структуры активных углей 9Б624

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

9Б507. **Роль атома $Hg6^3P_0$ в фотосенсибилизации ртутью. I. Реакции в присутствии азота.** Kimbell G. H., Le Roy D. J. The role of $Hg6^3P_0$ atoms in mercury photosensitization. I. Reactions in the presence of nitrogen. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 10, 1714—1721 (англ.).—Фотолиз паров Hg при давлении, равном насыщенному при т-ре 15°, содержащих добавки N_2, проводился в кварцевой ячейке при освещении светом двух ламп, наполненных смесью паров Hg и инертного газа. Исследовалась возможность использования интенсивности поглощения при λ 4047 А, связанного с переходом 6^3P_0—7^3S_1, и интенсивности линии эмиссионного спектра при λ 2656 А (запрещенный переход 6^3P_0—6^1S_0) в качестве меры конц-ии атомов $Hg6^3P_0$. Эти атомы образовывались в результате ударов 2-го рода между атомами $Hg6^3P_1$ и молекулами N_2 (0,06—140 *мм* рт. ст.). Обнаружено, что оптич. плотность полосы поглощения при λ 4047 А при увеличении давления N_2 проходит через максимум, тогда как интенсивность линии при λ 2656 А сначала увеличивается с ростом давления N_2, а затем не зависит от него. Предложен механизм указанных процессов и определены константы некоторых элементарных процессов. В. С.

9Б508. **Изучение рекомбинации атомов брома в широком интервале температур с помощью комбинации методов импульсного фотолиза и ударной волны.** Burns George, Hornig D. F. A combined flash photolysis and shock wave method for the study of bromine atom recombination over a wide temperature range. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 10, 1702—1713 (англ.).—Изучали кинетику рекомбинации атомов Br при комнатной т-ре и 950° К. Бром в конц-ии (0,96—3,36) · 10^{-4} *М* в смеси с Ar (0,64—3,9) · 10^{-2} *М* находился в пирексовой трубке диам. 7,6 *см*, длиной 27 *см*. Скорость рекомбинации Br при комнатной т-ре измерена методом импульсного фотолиза (ИФ) при изменении соотношения [Br]/[Ar] в 15 раз. Константа скорости тримолекулярной р-ции $Br + Br + Br_2 \rightarrow Br_2 + Br_2$ оказалась $< 50 \cdot 10^9$ *л² моль⁻² сек⁻¹*. Были проведены опыты, при которых через трубку, содержащую Br_2 (3,7 · 10^{-5} *М*) и Ar (6,05 · 10^{-3} *М*), после ИФ проходила ударная волна (УВ) со скоростью, равной 2,80—3,00 *М*. В УВ смесь разогревалась до 950° К и рекомбинация Br происходила при этой т-ре. Константа рекомбинации равна (8,2 ± 1,1) · 10^8 $л^2\,моль^{-2}\,сек^{-1}$. Обсуждаются причины расхождения с данными других авторов (РЖХим, 1957, № 23, 73935). В. Скурат

9Б509. **Образование колебательно возбужденных молекул моносульфида углерода и серы при импульсном фотолизе сероуглерода.** Callear A. B., Norrish R. G. W. Formation of vibrationally excited carbon monosulphide and sulphur by the flash photolysis of carbon disulphide. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4744, 53—54 (англ.).—Исследован импульсный фотолиз CS_2 при давл. 0,5 *мм* рт. ст., разбавленного 750 *мм* рт. ст. Ar или N_2. Энергия вспышки 2000 *дж*. Наблюдалось образование колебательно возбужденных ($v = 0, 1, 2, 3, 4$) радикалов CS в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$. Показано, что чем больше величина v, тем быстрее исчезает колебательное возбуждение (КВ). Образования КВ молекул не наблюдалось, когда разбавителем являлся CO_2, или же в смесь CS_2 + Ar вводилась добавка 1 *мм* рт. ст. бутена-1. Скорость образования $CS(X^1\Sigma^+)$ ($v > 0$) пропорциональна квадрату энергии вспышки. При исследовании обнаружен также спектр поглощения молекул серы в области 2900—3700 А ($B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$), возникающих при рекомбинации атомов S. Часть этих молекул обладает избыточной колебательной энергией (v до 7). При низких давлениях CS_2 (< 0,05 *мм* рт. ст.) наблюдался эмиссионный спектр CS. В. Скурат

9Б510. **Семь механизмов фотолиза NO_2 светом с длинами волн в интервале 3100—3700 А.** Ford Hadley. Seven mechanisms in the photolysis of NO_2 between 3100 and 3700 A. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 10, 1780—1794 (англ.).—Анализируются литературные данные по фотолизу NO_2 в различных условиях светом с λ3100—3700 А. Обсуждаются два механизма р-ции. В одном механизме предполагается, что атом O реагирует с NO_2 двумя путями, образуя NO и O_2 и возбужденную молекулу NO_3^*. В другом механизме предполагается только образование молекулы NO_3^*. NO_3^* затем может распасться на O и NO_2, дезактивироваться или вступить в р-цию с NO_2. Привлечение данных по термич. разложению NO_2 и N_2O_5 позволяет автору сделать вывод, что более вероятным является первый механизм. В. Скурат

9Б511. Фотохимия 1,3-бутадиена и 1,3-циклогексадиена. Srinivasan R. The photochemistry of 1,3-butadiene and 1,3-cyclohexadiene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 19, 5063—5066 (англ.).—Фотолиз ($\lambda < 2500$ А) 1,3-бутадиена (I) и 1,3-циклогексадиена (II) при давл. 4 *мм* рт. ст. и комнатной т-ре проводился в кварцевых ячейках. Продукты анализировались методами масс-спектрометрии и хроматографии. Главные продукты фотолиза I: H_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, 1-бутин, 1,2-бутадиен; обнаружены также CH_4, 2-бутин, пентен, два соединения с массой $M = 84$ (C_6H_{12}), два соединения с $M = 78$ (C_6H_6) и соединение с $M = 94$ (C_7H_{10}). Продукт с $M = 54$ (C_4H_4) не обнаружен. При фотолизе II образуются H_2, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, 1,3,4-гексатриен, бензол и соединение с $M = 80$ (C_6H_8). В обоих случаях образуется также белый полимер на стенках ячеек. Зависимость выхода продуктов от времени фотолиза линейна при степени превращения, равной 0—30%. Обнаружено, что при повышении начального давления I до 91 *мм* рт. ст. или при разбавлении CO_2 выход продуктов падает, откуда сделан вывод о том, что в первичном акте образуется возбужденная молекула I*, которая может дезактивироваться при столкновениях или распадаться. Продукты могут образоваться в результате следующих независимых процессов: перегруппировка I* с образованием колебательно-возбужденной молекулы 1,2-бутадиена, которая может стабилизироваться при столкновении или распасться на радикалы CH_3 и C_3H_3, р-ция $I^* \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2$, р-ция образования H_2. Предлагаются аналогичные первичные процессы для фотолиза II. В. Скурат

9Б512. Импульсный фотолиз галогенат-ионов и других ионов в растворе. Bridge N. K., Matheson M. S. The flash photolysis of halate and other ions in solution. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1280—1285 (англ.).—При импульсном фотолизе (ИФ) водн. р-ров $KBrO_3$, KJO_3, $KClO_3$ и KNO_3 обнаружено образование короткоживущих радикалов, имеющих поглощение при 300—500, 450—500, 250 и 300 *мμ* соответственно. Опыты проводились при 25°, экспозиции 25 *μсек.*, интенсивность составляла 10^{19} квант за 1 вспышку. В случае фотолиза $KBrO_3$ образуются два короткоживущих радикала BrO_3 и BrO, поглощающих при 350—390 и 400 *мμ* соответственно. Конц-ия радикалов BrO возрастает с ростом pH, а также при добавлении иона NH_4^+. Радикал BrO_3 исчезает по р-ции 1-го порядка, BrO — 2-го порядка. С целью выяснения механизма разложения радикала BrO проведен ИФ бромуксусной, дибромуксусной к-т и дибромэтана. Данные ИФ сопоставлены с данными, полученными в условиях стационарного облучения. А. Егунов

9Б513. Фотохимическое разложение воды ионами двухвалентного железа. Hayon E., Weiss J. Photochemical decomposition of water by ferrous ions. «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 3866—3872 (англ.).—Исследован фотолиз ионов Fe^{2+} в кислых р-рах в отсутствие воздуха. Выход растет при повышении конц-ии H_2SO_4 (до 10 н.). При низких pH ($\sim 0{,}5$) выход зависит от конц-ии Fe^{2+} (0,1—1 *M*). Исследована зависимость выхода окисления от pH в присутствии акриловой к-ты. Полученные результаты истолковываются на основе механизма р-ции, включающего участие H_2^+ и возбужденных ионов Fe^{2+}. В. Шубин

9Б514. Влияние фазовых переходов в матрице на гибель радикалов, образующихся при фотолизе замороженного 25%-ного раствора H_2O_2 в воде. Гурман В. С., Яковенко Е. И., Паписова В. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 10, 2372.—Методом электронного парамагнитного резонанса исследовано накопление и рекомбинация радикалов, полученных фотолизом УФ-светом замороженного при —196° 25%-ного р-ра H_2O_2 в воде. При нагревании образца после освещения в интервале от —125° до —120° радикалы быстро гибнут. Освещение образцов при т-ре $> -115°$ вновь приводит к образованию радикалов, устойчивых до —53°, при которой опять происходит рекомбинация. Из термограммы неосвещенного образца следует, что при —116° и —53° имеют место фазовые переходы. В. Цивенко

9Б515. К фотодимеризации аценафтилена в растворенном, расплавленном и кристаллическом состоянии. Ueberreiter Kurt, Jander Klaus. Zur Photodimerisation von Acenaphthylen in Lösung, Schmelze und als Kristall. «Makromolek. Chem.», 1960, 40, № 1-2, 95—100 (нем.; рез. англ.).—Исследовалась кинетика фотодимеризации аценафтилена (I), растворенного в метаноле, бензоле, смеси метанола с водой. Содержание димера определялось гравиметрич. методом. Скорость димеризации следует р-ции 1-го порядка и резко зависит от природы р-рителя: скорость димеризации в метаноле в 2 раза больше, чем в бензоле; добавление к метанолу воды также вызывает увеличение скорости процесса. Указанное явление авторы объясняют различной степенью диссоциации поглощенной энергии в зависимости от растворяющей способности р-рителя. При облучении твердого I наблюдается образование тонкого поверхностного слоя димера, препятствующего превращению во внутренних слоях I. Установлена идентичность продукта димеризации с α-гептацикленом. Расплавленный I полимеризуется термически; при облучении расплава скорость р-ции увеличивается. В. Дуженков

9Б516. Периодические явления в фотосинтезе. Чернавская Н. М., Чернавский Д. С. «Успехи физ. наук», 1960, 72, № 3, 627—652

9Б517. О люминесценции люминола. X. Тушение хемилюминесценции люминола паратионом и параоксоном. Mrazović M., Weber K. O luminescenciji luminola. X. Inhibicija kemiluminescencije luminola utjecajem parationa i paraoksona. «Arh. hig. rada i toksikol.», 1958, 9, № 4, 349—364 (сербо-хорв.; рез. нем.).—Установлено, что фосфорорганич. соединения могут действовать на хемилюминесценцию люминола (I) не только как промоторы, но и как ингибиторы р-ции с I, на которую катализирующее действие оказывают другие в-ва (комплексы соединения железа и т. п.). Путем фотоэлектрич. измерений исследовано ингибирующее влияние паратиона (E605) и параоксона (E600) на р-цию I, катализированную добавкой р-ра крови, в которой предварительно гемоглобин переводился в гемиглобин. Возможно использовать описанное ингибирующее действие для обнаружения и определения соответствующего фосфорорганич. соединения. Сообщение IX см. РЖХим, 1960, № 16, 64664.

По резюме авторов

9Б518. Ионно-молекулярные реакции гидридов элементов пятой группы. Giardini-Guidoni A., Volpi G. G. Ion-molecules reactions of the fifth group element hydrides. «Nuovo cimento», 1960, 17, № 6, 919—927 (англ.; рез. итал.).—Масс-спектроскопическим методом изучались ионно-молекулярные р-ции типа $M^+ + XH \rightarrow MH^+ + X$, где $M^+ = NH_3^+$, PH_3^+, AsH_3^+ или Ar^+, а $XH = NH_3$, PH_3, AsH_3, D_2 или H_2. Р-ция протекает для X = P и As. В системе $XH_3 + D_2$ обнаружена р-ция $D_2^+ + XH_3 \rightarrow D_2H^+ + XH_2$. Р-ция $Ar^+ + XH_3 \rightarrow ArH^+ + XH_2$ не обнаружена. Р-ции, имеющие энергию активации > 4—5 *ккал/моль*, не могут быть обнаружены этим методом. Определены сечения р-ций и константы скорости, которые сопоставлены с теоретически вычисленными константами для р-ций между ионом и наведенным диполем. Ю. Ямпольский

9Б519. К статистической теории радиационно-химических реакций в конденсированных телах. Хаит Ю. Л. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 4, 883—886.—Предложенный ранее метод (РЖФиз, 1960, № 11, 30345) расчета скоростей активационных процессов в конденсированных телах распространен на случай хим. р-ций, индуцированных ионизирующим излучением. Взаимодействие ионизирующей частицы со сре-

дой автор рассматривает как передачу объему Q среды некоторой энергии ΔE. Радиационно-хим. р-цию автор трактует как конц-ию на определенных степенях свободы объема Q энергии, достаточной для начала р-ции.

В. Филиновский

9Б520. Роль гидрида двухвалентного железа в окислении атомарным водородом. Czapski G., Jortner J. Role of ferrous hydride in the oxidation of ferrous ion by hydrogen atoms. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4744, 50—51 (англ.).—В связи с данными (РЖХим, 1961, 3Б589) по радиолизу насыщ. N_2O р-ров Fe^{2+} при различных pH, предложен механизм р-ции и выведено ур-ние для зависимости выхода N_2, образующегося по р-ции $N_2O + H \rightarrow N_2 + OH$ (1), от $[H^+]$. Отношение констант скоростей р-ции $Fe^{2+} + H \rightarrow \rightarrow FeH^{2+}$ и р-ции (1) равно 60.

В. Шубин

9Б521. Радиационная химия водных растворов муравьиной кислоты. Влияние концентрации. Smithies Donald, Hart Edwin J. Radiation chemistry of aqueous formic acid solutions. Effect of concentration. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 18, 4775—4779.— Определены выходы (G) CO_2, CO, H_2 или H_2CO в зависимости от конц-ии HCOOH, мощности дозы и т-ры. G (CO_2) растет пропорционально $[HCOOH]^{1/2}$ и $[мощность\ дозы]^{1/2}$. G (CO) растет с увеличением [HCOOH] до 1,25 в чистой HCOOH, а G (H_2) падает с 3,2 в разб. р-рах до 2,4 в 5—10 M р-ре. Энергия активации образования CO_2, CO и H_2 составляет 3,0—7,6 *ккал/моль*. Добавки $Fe_2(SO_4)_3$ и бензохинона оказывают ингибирующее действие. Водн. р-ры HCOOH разлагаются светом с длиной волны 2669, 2537 и 1860 А, давая CO_2 и CO. Результаты подтверждают цепной характер образования CO_2 по схеме $COOH + HCOOH \rightarrow CO_2 + HCO + H_2O$; $HCO + HCOOH \rightarrow HCHO + COOH$. Образование CO объясняется диссоциацией молекул HCOOH, возбужденных электронами с энергией, меньшей энергии возбуждения воды.

С. Брусенцева

9Б522. Восстановление двуокиси углерода в водных растворах под действием излучения. Getoff N., Scholes G., Weiss J. Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation. «Tetrahedron Letters», 1960, № 18, 17—23 (англ.).— Исследовано действие γ-лучей Co^{60} на водн. р-ры CO_2 с различными pH. Обнаружено, что при этом образуется формальдегид (I), ацетальдегид и HCOOH (II). При низких pH и в щел. среде (pH 10,9) конц-ия альдегидов проходит через максимум при дозе $\sim(1—6) \cdot 10^{17}$ *эв/см*³. При pH 6,7 максимума не наблюдается. Выход I равен 0,85. Выход II и H_2 падает с дозой и с увеличением pH р-ра. Добавки $FeSO_4$ увеличивают выход I и II, а O_2 снижает выход I. В присутствии $FeSO_4$ (10^{-3} M) обнаруживается CO с выходом 0,1. Результаты объясняются восстановлением CO_2 отрицательными поляронами (РЖХим, 1960, № 24, 95784) и атомами H, в щел. р-рах возможны р-ции с радикалами OH. Образование II может идти из CO_2^- через радикал COOH. При облучении УФ-светом р-ров $FeSO_4$, насыщенных CO_2, образуется I.

С. Брусенцева

9Б523. Действие α-излучения полония на концентрированные растворы серной кислоты. Владимирова М. В., Ершова З. В. «Радиохимия», 1960, 2, № 4, 495—499.—Определены выходы образования H_2O_2 при действии α-лучей Po^{210} на р-ры H_2SO_4 различной конц-ии. При изменении $[H_2SO_4]$ в пределах 0,8—7 н. G (H_2O_2) снижается от 1,2 до 0,15. Результаты обсуждаются на основе диффузионной теории трека.

В. Шубин

9Б524. Проверка оптической активности облученного γ-лучами бензола. Spialter Leonard, Futrell Jean H. Examination of γ-irradiated benzene for optical activity. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4746, 225—226 (англ.).—Образцы жидкого очищ. бензола (I) объемом 30 *мл* облучались в откачанных запаянных пирексовых ампулах γ-лучами Co^{60} при мощности дозы $6{,}0 \cdot 10^7$ *эрг/г час*. Полная доза $3{,}3 \cdot 10^7$ рентген. В результате облучения показатель рефракции изменялся от $n^{20}D = 1{,}5009 + 0{,}0001$ до $1{,}4980 + 0{,}0001$. Зарегистрировано различие спектров поглощения в области 2800—8000 А исходного и облученного I. При этом обнаружено 4 пика: при 4459 (0,27), 4137 (0,79), 3680 (2,5), 2767 А (38,8) (в скобках приведены относительные интенсивности). Показано, что облученный I не обладает способностью вращать плоскость поляризации света, о которой сообщалось ранее (РЖХим, 1960, № 12, 46316).

В. Скурат

9Б525. Радиационная химия жидкого аммиака. Cleaver D., Collinson E., Dainton F. S. The radiation chemistry of liquid ammonia. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 11, 1640—1655 (англ.).—Исследован радиолиз при т-ре 20° жидкого NH_3 (под давлением) при действии γ-лучей Co^{60} и рентгеновских лучей с энергией 50 *кв*. Облучение проводили в ампулах из пирексового стекла. Радиационный выход G продуктов γ-радиолиза NH_3 при дозах $< 2{,}5 \cdot 20^{23}$ *эв/л* определяется ур-нием $0{,}7\ NH_3 \rightarrow 0{,}22\ N_2 + 0{,}81\ H_2 + 0{,}13\ N_2H_4$. Образования NH_3 не обнаружено. При более высоких дозах G (N_2) увеличивается, G (N_2H_4) уменьшается, а G (H_2) остается неизменным. Эти изменения, по-видимому, вызваны разложением образующегося N_2H_4, что подтверждается опытами по радиолизу р-ров N_2H_4 в NH_3. Величина G (—Na) в р-рах $(0{,}5—4) \cdot 10^{-3}$ M Na в NH_3 не зависит от конц-ии Na в интервале $(0{,}7—3{,}5) \cdot 10^{-3}$ M и равна 1,75 для γ-радиолиза и $2{,}14 \pm 0{,}25$ для радиолиза при действии рентгеновских лучей. Значение G (H_2) 1,12, для р-ра с конц-ией Na $7 \cdot 10^{-3}$ M G (N_2H_4) $0{,}08 \pm 0{,}01$. Исследовано влияние кислотности р-ров в NH_3 на выход продуктов. Значения G для р-ров 0,1 M KCl : H_2 0,84, N_2 0,24, N_2H_4 0,09; 0,01 M $NaNH_2$: H_2 0,14, N_2 0,13, N_2H_4 0,005. Полученные данные объясняются р-циями образованных в первичном акте радикалов H и NH_2. Первичный акт γ-радиолиза представлен стехиометрич. схемой $2{,}0\,NH_3 \rightarrow 1{,}75\ H + 1{,}75\ NH_2 + 0{,}125\ H_2 + 0{,}125\ N_2H_4$ (поглощение энергии 100 *эв*). Отличие полученных величин G от значений G для γ-радиолиза H_2O объясняется близостью пространственных распределений H и NH_2, что облегчает их рекомбинацию. Это, в свою очередь, объясняется низкими значениями диэлектрич. постоянной, приводящей к более эффективному возвращению вторичных электронов к положительным ионам. Обсуждается также р-ция положительных ионов при радиолизе NH_3.

В. Скурат

9Б526. Разложение углекислого газа в электрическом разряде. Faraggi M. Décomposition du gaz carbonique dans la décharge électrique. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 7-8, 647—648 (франц.).— Изучалось разложение CO_2 и его смесей с O_2, CO и NO_2 при атмосферном давлении и комнатной т-ре в тлеющем разряде. Опыты проводились на струевой установке при скорости струи V = 15—1000 *мл/мин*, энергия, поглощаемая в разряде (E), была равна $2 \cdot 10^{16}—2 \cdot 10^{19}$ *эв/мл*. CO_2 разлагается на CO, O_2 и O_3. Выход CO менялся в пределах $5 \cdot 10^{-4}—0{,}4\%$. Независимо от V и E $[O_3]/[CO] = 9{,}4 \pm 0{,}5\%$. При постоянном времени контакта τ выполняется соотношение $[CO]_\tau = K_1E + K_1'$; при малых значениях τ и E $[CO]_\tau = K_2E$. Выход CO (кол-во молекул CO, образованных при поглощении энергии 100 *эв*) $G(CO) = K_3\tau^{-0,4}$ (при $\tau = 188$ сек. $G = 0{,}5$, при $\tau = 2{,}8$ сек. $G = 2{,}7$). Добавки 0,2—4,6% O_2 увеличивают конц-ию CO на 5%, а O_3 — в 10 раз. Добавка 0,97% NO_2 подавляет образование O_3. Добавка 0,236—3,38% CO снижает степень разложения CO_2, причем кол-во образующегося CO понижается в значительной степени. Добавки O_2 и NO_2, по-видимому, захватывают атомы O. Предполагаются последовательные р-ции возбуждения молекулы CO_2.

В. Скурат

———

См. также: Фотохимия 9Б65, 9Б171, 9В48, 9Ж16, 9Р97. Радиационная химия 9Б178, 9Б293, 9Р39—9Р41, 9Р66, 9Р84—9Р86. Теория фотографич. процесса 9Б203, 9Б207, 9Б208, 9Б210—9Б213, 9Б551, 9В36, 9Л536—9Л538

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *Д. Л. Агеева*

9Б527. **Теория растворов неэлектролитов. Низкомолекулярные растворы.** Nývlt Jaroslav, Šolc Karel. Teorie roztoků neelektrolytů. Nízkomolekulární roztoky. «Chem. listy», 1960, 54, № 2, 171—216 (чешск.; рез. русск., нем.).—Обзор важнейших теорий р-ров низкомолекулярных неэлектролитов. Вступительные главы касаются строения жидкостей, межмолекулярных сил, термодинамики и статистич. описания р-ров. В дальнейшем приводятся термодинамич. теории, решеточные теории, теорема соответствующих состояний, теория конформальных р-ров, модель среднего потенциала и метод мол. функций распределения. Указаны приложения вышеприведенных теорий к глобулярным молекулам. Библ. 368 назв. V. Knesslová

9Б528. **Осмотическое давление или осмотическое всасывание?** Koefoed Jørgen. Osmotisk tryk eller osmotisk sug? «Kemisk», 1960, 41, № 4, 28, 31 (датск.)

9Б529. **Коэффициенты активности и осмотические коэффициенты 2,2-электролитов.** Guggenheim E. A. Activity coefficients and osmotic coefficients of 2,2-electrolytes. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 8, 1152—1158 (англ.).—Обсуждается расчет коэф. активности и осмотич. коэф. (Ф) симметричных электролитов предложенным ранее методом (РЖХим, 1960, № 14, 56331) точного численного интегрирования ур-ния Пуассона — Больцмана. Показано, что этот метод дает хорошие результаты в случае 2,2-электролитов. В случае 3,3-электролитов велики расхождения с экспериментом, а в случае 1,1-электролитов указанный метод не дает преимуществ по сравнению с приближением Дебая — Хюккеля. Сравнение рассчитанных Ф с эксперим. значениями для водн. р-ров ряда сульфатов (РЖХим, 1956, № 21, 67982) показывает, что теоретич. кривые хорошо согласуются с экспериментом. Ю. Е.

9Б530. **Приближенный метод измерения коэффициента внутреннего взаимодействия неэлектролитов в двухкомпонентных растворах.** Grunwald Ernest, Baughman George. An approximate method for measuring the self-interaction constant of nonelectrolytes in two-component solvents. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 933—934 (англ.).—За меру коэф. внутреннего взаимодействия неэлектролита принимается величина k_l в соотношении $\ln \gamma_l = k_l m_l$, где γ_l — коэф. активности, m_l — моляльность. На основе примененного ранее метода (РЖХим, 1957, № 6, 18469) в сочетании с данными по растворимости определена величина $k_l = -2{,}18$ для нафталина при 25° в смеси диоксан — H_2O в отношении 1 : 1. Ю. Ершов

9Б531. **К теории растворов. X. О влиянии флуктуаций на диэлектрическую проницаемость однородных изотропных систем.** Шахпаронов М. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1478—1487 (рез. англ.).—Рассмотрены причины отклонения эксперим. значений диэлектрич. проницаемости р-ров ε от значений, вытекающих из теории Онзагера. Развита теория, учитывающая влияние флуктуаций на ε однородных изотропных систем. Показано, что средний квадрат флуктуаций ε является функцией средней локальной ε. Резюме автора

9Б532. **Рентгенографическое исследование изменений размеров флуктуаций концентрации в системе сероуглерод — метиловый спирт в зависимости от температуры.** Мохов Н. В., Кирш И. В. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1553—1555 (рез. англ.).—На основании изучения кривых интенсивности рассеянных под малыми углами рентгеновских лучей, регистрируемой счетчиком, изучены изменения флуктуаций конц-ии в р-ре CS_2 (32 вес.%) в CH_3OH при т-рах 12—63°. Найдено, что с повышением т-ры размеры флуктуаций изменяются вначале незначительно, а по мере удаления от крит. т-ры растворения наблюдается резкое уменьшение их размеров. Д. А.

9Б533. **Исследование степени деполяризации и интенсивности релеевского рассеяния света в растворах метиловый спирт — бензол и метиловый спирт — ортоксилол.** Зацепина Л. П., Шахпаронов М. И. «Вестн. Моск. ун-та. Физ. астрон.», 1960, № 4, 9—17.—Фотоэлектрическим методом исследованы интенсивность и степень деполяризации релеевского рассеяния света Δ в р-рах метилового спирта в бензоле и ортоксилоле в интервале т-р от —20 до 30°. Вычислены интенсивности рассеяния на флуктуациях плотности, конц-ии и ориентации. Обнаружена «инверсия» зависимости Δ от т-ры вследствие роста интенсивности концентрационного рассеяниия при понижении т-ры. Полученные эксперим. данные подвергнуты анализу с позиции феноменологической и мол. теории рассеяния света в жидкостях. Резюме авторов

9Б534. **Теплопроводность неводных растворов солей. II. К механизму теплопроводности электролитов.** Эльдаров Ф. Г. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1414—1419 (рез. англ.).—Теплопроводность неводн. р-ров электролитов и их температурная зависимость удовлетворительно описываются ф-лой Вебера — Предводителева («Ж. физ. химии», 1948, 32, 2443). Рассмотрена применимость соотношения Бриджмена (Физика высоких давлений. М., 1935) для расчета теплопроводности р-ров электролитов. Для неводн. р-ров солей получается удовлетворительное согласие между опытными и вычисленными результатами. Для водн. р-ров электролитов в ф-лу Бриджмена необходимо ввести поправку, связанную с учетом электрострикционных явлений в водн. р-рах электролитов. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 11, 37972. Резюме автора

9Б535. **Теплопроводность неводных растворов солей.** Эльдаров Ф. Г., «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1205—1211 (рез. англ.).—Измерена теплопроводность р-ров солей NaBr, NaJ, KJ, CdJ_2, $CaCl_2$, NH_4NO_3, $SbCl_3$ в метиловом спирте, $ZnCl_2$, KOH, CdJ_2, NaJ, $Ca(NO_3)_2$ в этиловом спирте, NaJ в изоамиловом спирте, в бензоле $SbCl_3$, $ZnCl_2$ и CdJ_2 в ацетоне в зависимости от конц-ии при различных т-рах. Измерена в адиабатном калориметре теплоемкость следующих систем: метанол — CdJ_2, метанол — $SbCl_3$, метанол — NH_4NO_3, ацетон — $ZnCl_2$ и ацетон — $SbCl_3$. Теплоемкость неводн. р-ров отклоняется от правила аддитивности в сторону уменьшения. Дается эмпирич. соотношение для вычисления теплопроводности как водных, так и неводн. р-ров солей. Резюме автора

9Б536. **Исследование парциальной плотности растворителя в водных растворах электролитов.** Lengyel S. Investigation of the partial density of the solvent in aqueous ionic solutions. «Ann. Univ. Scient. Budapest. Sec. chim.», 1959, 1, 96—108 (англ.).—На основании обработки известных данных по плотности водн. р-ров ряда электролитов найдено, что обратная величина парц. мол. объема воды является линейной функцией молярности в значительной области конц-ий водн. р-ров электролитов, не образующих комплексов. Анализ кривых плотность — конц-ия для 1,1- и 2,2-валентных электролитов показал возрастание плотности воды вокруг иона на расстояниях 30 и 50 A соответственно. На основании эмпирич. ф-лы для плотности конц. водн. р-ров электролитов плотность воды в гидратной оболочке выведена как функция расстояния от центра иона. По тем же ф-лам могут быть выведены разумные значения ионных радиусов. Из резюме автора

9Б537. О механизме сольватации ионов. Михайлов В. А., Дракин С. И. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 6, 44—52.—Критически рассмотрены существующие представления о сольватации ионов. Показано, что при описании сольватации как процесса образования новой электронной системы из иона и молекул р-рителя появляется возможность объяснения ряда факторов, которые не могут быть истолкованы в рамках общепринятых представлений о сольватации.

Резюме авторов

9Б538. Ионные реакции в тионилхлориде. Часть I. Комплексы сольвокислот с несольватированными основаниями. Sandhu Sarjit Singh, Chakkal Bhupindar Singh, Sandhu Gurmit Sarjit. Ionic reactions in thionyl chloride. Part I. Complexes of solvo-acids and ansolvo-bases. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 6, 329—333 (англ.).—Изучены р-ции взаимодействия сольвокислот и несольватированных оснований в среде $SOCl_2$. При растворении в $SOCl_2$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ и $ZrCl_4$ образуются сольвокислоты $MCl_4 \cdot 2SOCl_2$, которые взаимодействуют с несольватированными основаниями с образованием комплексов. В качестве оснований были использованы $(CH_3)_4NCl$; $(CH_3)_3C_6H_5NCl$; $(CH_3)_2C_6H_5 \cdot C_7H_7NCl$; $(CH_3)C_7H_7NCl$ (I); $(C_2H_5)_3C_7H_7$-NCl (II). Состав комплексов отвечает общей ф-ле $(R_4N)_2MCl_6$. При взаимодействии р-ров MCl_4 и R_4NCl, содержащих группу CH_3, образуются осадки комплексов. Комплексы $[(C_2H_5)_3NC_7H_7]_2MCl_6$ выделяются в осадок после добавления к р-ру сухого этилацетата. Образование комплексов в р-ре происходит по ур-нию: $2(CH_3)_4N^+ + 2SOCl^+ + 2Cl^- + TiCl_6^{2-} \rightarrow [(CH_3)_4N]_2$-$TiCl_6 + 2SOCl_2$. Изучено кондуктометрич. титрование I и II р-ром $ZrCl_4$ в среде $SOCl_2$.

Л. Быкова

9Б539. Проточный вариант метода изотопного разбавления для изучения гидратации ионов. Baldwin H. W., Taube H. Flow adaptation of the isotopic dilution method for the study of ionic hydration. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 206—210 (англ.).—Применение метода изотопного разбавления для определения чисел гидратации (n) ионов в водн. р-рах затрудняется тем, что в предложенных для этой цели аппаратах миним. промежуток времени между разбавлением р-ра тяжелой водой и отбором пробы р-рителя составляет ~1 мин. Разработан новый вариант метода, позволяющий сократить указанный промежуток времени до $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ сек. Р-р исследуемого катиона в обычной воде и вода, обогащенная изотопом O^{18}, по отдельным трубкам непрерывно поступают в камеру смешения; разб. р-р через короткий капилляр вытекает в газовую фазу и затем скрывается под поверхностью *н*-пентана, охлажденного до —78°. Отбор пробы р-рителя осуществляется путем испарения р-ра при его прохождении через газовую фазу, для чего в эту фазу непрерывно поступает струя сухого N_2, направляемая затем в спец. ловушку. Разработано два конструктивных варианта метода, различающихся способом подачи воды и р-ра в камеру смешения. Предлагаемая методика не позволяет осуществлять абс. измерения и требует предварительной калибровки прибора по р-ру какого-либо иона с известным n. Применяя в качестве такового ион $Cr(H_2O)_6$, авторы исследовали гидратационное равновесие для ионов Al^{3+}, Fe^{3+} и Ni^{2+}. Величина n для Al^{3+} найдена равной 6; для Fe^{3+} и Ni^{2+} определения оказались невозможными из-за слишком большой скорости изотопного обмена между гидратной водой и р-рителем.

А. Шейнин

9Б540. Исследование гидролиза хлорплюмбеатов. Szychliński Jerzy, Lenarcik Beniamin. Badania hydrolizy chloroołowianów. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 3—4, 817—824 (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Исследовались условия гидролиза $(NH_4)_2$-$PbCl_6$ (I) и H_2PbCl_6 (II) при т-рах 20—40°. Добавление HCl и NaCl, а также понижение т-ры понижают степень гидролиза. Оценен порядок константы гидролиза иона $(PbCl_6)^{2-}$ (III) $k = a \cdot 10^{-n}$, где $n > 10$ для комнатных и более высоких т-р. Малое значение k свидетельствует о ковалентном характере связей Pb—Cl. Определены тепловые эффекты разложения I и $PbCl_4$ (IV) в р-ре NaOH, а также тепловой эффект растворения PbO_2 в HCl. Рассчитаны теплоты образования I и II из компонентов. Установлено, что гидролиз III эндотермичен, а образование III из жидкого IV и сольватированных ионов Cl^- — экзотермично так же, как и образование кристаллич. решетки I из сольватированных ионов. Определена энергия связи Pb — Cl в IV ~35 500 *кал/моль.*

Б. Каплан

9Б541. Константа диссоциации и предельная электропроводность LiBr в жидкой SO_2 при 0,22°. Доказательство сольватации Li^+. Lightin Norman N., Rao K. Narayana. Dissociation constant and limiting conductance of LiBr in liquid SO_2 at 0.22°: evidence for the solvation. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 945—946 (англ.).—В продолжение работ (РЖХим, 1958, № 6, 17164; № 21, 70197) измерена электропроводность LiBr в жидкой SO_2 при 0,22° и разбавлениях 4602—22580 *л моль*$^{-1}$. Эквивалентные электропроводности (λ) соответственно равны 59,7 и 103,9 *ом*$^{-1}$ *см*^{2} *моль*$^{-1}$. По методу Шедловского определены предельная величина $\lambda_0 = 189 \pm 9$ и константа диссоциации $K = (2{,}6 \pm 0{,}28) \cdot 10^{-5}$ *моль л*$^{-1}$. Расстояние максим. сближения по Бьерруму равно $2{,}70 \pm 0{,}03$ А, что является средней величиной между суммой паулинговских ионных радиусов и эксперим. межионным расстоянием в кристалле LiBr. На основании снижения подвижности Li^+ делаются заключения о его сольватации. Полученные данные показывают, что сольватация иона Li^+ не препятствует проникновению аниона в сольватную оболочку.

Ю. Ершов

9Б542. Ниобиевые кислоты и растворимые в воде ниобаты щелочных металлов. I. Измерения светопоглощения и диффузии в растворах ниобатов щелочных металлов. II. Препаративные и аналитические исследования. III. Кондуктометрическое титрование и сравнительное рентгенографическое исследование. Схема гидролиза изополиниобатов. Jander G., Ertel D. Über Niobsäuren und wasserlösliche Alkaliniobate. I. Lichtabsorptions- und Diffusionsmessungen an Alkaliniobatlösungen. II. Präparativanalytische Untersuchungen. III. Konduktometrische Titrationen und vergleichende röntgenographische Untersuchungen. Das Hydrolyseschema der Isopolyniobate. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1—2, 71—76; 77—84; 85—90 (нем., рез. англ.).—*I.* В интервале pH 5—14 исследованы УФ-спектры поглощения р-ров ниобатов K и Na. Результаты указывают на существование трех типов анионов полиниобатов, два из которых преобладают в р-ре при pH 13—14, а третий при pH < 9. С помощью описанной ранее методики (РЖХим, 1958, № 8, 24275) определены при т-ре 19,6 ± 0,2° коэф. диффузии р-ров ниобата K в интервале pH 8—14. Из полученных данных следует, что при pH 11—14 анионы ниобиевой к-ты имеют мол. вес ~1000, а при pH < 9 ~3000.

II. Действием конц. NaOH на р-ры $K_8[Nb_6O_{19} \cdot aq]$ изолирован гексаниобат Na состава $Na_8[Nb_6O_{19} \cdot aq]$ (I). Перекристаллизацией этой соли из водн. р-ров, а также сплавлением Nb_2O_5 с NaOH или Na_2CO_3 с последующим выщелачиванием H_2O может быть получен гексаниобат Na состава $Na_7[HNb_6O_{19} \cdot aq]$ (II). При действии CH_3OH на весьма разбавленные водн. р-ры гексаниобата K в осадок выпадает гексаметаниобат состава $(K_6[Nb_6O_{18}aq])_n$, где $3 < n < 4$. В водн. р-рах различные анионы ниобиевой к-ты находятся в равновесии между собой в соответствии со схемой $[Nb_6O_{19} \cdot aq]^{8-} \rightleftarrows [HNb_6O_{19} \cdot aq]^{7-} \rightleftarrows [Nb_6O_{18} \cdot aq]_n^{6-}$, причем первый из указываемых схемой переходов осуществляется при pH ≈ 13, а второй при pH ≈ 9. Вычисленные мол. веса соответствующих ниобатов хорошо согласуются с результатами измерений коэф. диффузии (см. сообщ.

ние I). Наиболее богатая Na соль ниобиевой к-ты, выделенная из сплава $NaOH — Nb_2O_5$, соответствует ф-ле Na_3NbO_4 (III). Действие воды на **III** приводит к необратимому гидролизу с образованием **I**; при кипячении III в абс. CH_3OH происходит медленный сольволиз с образованием $NaNbO_3$.

III. При комнатной т-ре проведено кондуктометрич. титрование $HClO_4$ (или H_2SO_4) водн. р-ров ниобатов: III; I; II и $(K_6[Nb_6O_{18} \cdot aq])_3$. Результаты, представленные в форме графиков, подтверждают предложенную выше (см. сообщение II) схему гидролиза солей ниобиевой к-ты. Дебаеграммы всех изолированных авторами ниобатов отличаются друг от друга. Прокаливание при 1000° приводит к превращению всех гексаниобатов в один и тот же продукт, дебаеграмма которого соответствует метаниобату типа $MNbO_3$; только дебаеграмма соли III при прокаливании не меняется. Приводится сводная схема гидролиза и взаимопревращений ниобатов щел. металлов. В. Рабинович

9Б543. **Кислотность сульфанов и состав водных растворов полисульфидов.** Schwarzenbach G., Fischer Adolphe. Die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung wässeriger Polysulfidlösungen. «Helv. chim. acta», 1960, **43**, № 5, 1365—1390 (нем.; рез. англ.).—Получены кривые потенциометрич. титрования ~0,002 н. водн. р-ров чистых полисульфидов (Na_2S_2, K_2S_2, K_2S_3, Na_2S_4, K_2S_4 и K_2S_5) соляной к-той: титрованиие проводилось при постоянной ионной силе $\mu = 0,1$, которая устанавливалась введением в р-р KCl. С целью предупреждения разложения образующихся при взаимодействии в HCl многосернистых водородов (сульфанов) титрование проводилось в специально сконструированном проточном аппарате, позволяющем смешивать две жидкости и определять стеклянным электродом pH конечного р-ра в течение 0,01 сек. Из результатов титрования K_2S_5 для констант диссоциации H_2S_5 найдено: $pK_1 = 3,5$; $pK_2 = 5,7$. В случае низших полисульфидов полученные результаты объясняются протеканием в р-ре, наряду с диссоциацией соответствующих многосернистых водородов, р-ций диспропорционирования: $4S_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^- + 3S_5^{2-}$; $3S_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2S_4^{2-} + HS^- + OH^-$; $3S_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HS^- + 2OH^- + S_4^{2-}$; с учетом этих р-ций для констант диссоциации H_2S_4 найдено: $pK_1 = 3,8$; $pK_2 = 6,3$. Вычислены конц-ии ионов OH^-, SH^-, S_4^{2-} и S_5^{2-} в исследованных р-рах. Признаков существования в водн. р-рах ионов S_2^{2-} и S_3^{2-} не обнаружено, однако предполагается, что эти ионы могут существовать в сильнощел. р-рах (pH 13—14). На основании определений оптич. плотности р-ров полисульфидов вычислены и представлены в графич. форме коэф. экстинкции ионов S_4^{2-} и S_5^{2-} в интервале длин волн 290—470 *мμ*. Результаты спектрофотометрич. исследования согласуются с данными потенциометрич. титрования. В. Рабинович

9Б544. **Основность индола и некоторых его моно- и диметилпроизводных.** Berti Giancarlo, Da Settimo Antonio, Segnini Domenico. La basicità dell'indolo e di alcuni suoi mono- e dimetilderivati, «Ricerca scient.», 1960, **30**, № 7, 1057—1060 (итал.).—Примененным ранее методом (РЖХим, 1956, № 12, 35465) определены pK_a индола (—2,70) и его производных: 1- (—1,85), 2- (—0,13), 3-метилиндолов (—3,26), 1,2- (0,35) и 2,3-диметилиндолов (—1,10). Б. Каплан

9Б545. **Реологические свойства растворов глицерина.** Думанский И. А., Хайленко Л. В., «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 3, 277—281 (рез. англ.).—Получены кривые течения р-ров глицерин (I) — вода, I — метанол и I — этанол. Найдено, что система I — вода представляет собой квазиполимерную структурированную жидкость, структурирование которой обусловлено водородными связями, причем эта связь предполагается такой же подвижной, как и в эластичных молекулах. Замена воды на спирт в р-ре I лишает его способности к структурообразованию, что можно объяснить блокировкой водородных связей радикалами CH_3 или C_2H_5. Существенным фактором структурообразования является «возраст» системы. Структура р-ра I — вода в процессе деформации может давать явление разрушения, что объясняется мгновенным падением вязкости. Переохлаждение не влияет на возникновение в жидкости эластич. явлений и только повышает общую вязкость системы. Д. А.

9Б546. **Замечания к статье Андрусова «Вязкость растворов электролитов. Расчет концентрационной и температурной зависимости экспоненциальным методом».** Kaminsky Manfred. Bemerkungen zu der Arbeit von L. Andrussow «Viskosität von Elektrolytlösungen. Berechnung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit mittels der Exponentenmethode». «Z. Elektrochem.», 1960, **64**, № 6, 867—869 (нем.).—Дискуссионная статья. Статью Л. Андрусова см. РЖХим, 1959, № 5, 14750.

9Б547. **Коэффициенты поглощения кислорода растворами гидроокиси калия.** Pospíšil J., Lužný Z. Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes in Lösungen von Kaliumhydroxyd. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 589—592 (нем., рез. русск.).—В связи с изучением кинетики окисления двуатомных фенолов были определены коэф. поглощения Бунзена кислорода водн. р-рами KOH при 20°. Измерение проводили с применением простой аппаратуры (описание которой приводится), позволившей определить поглощение в сравнительно широком диапазоне растворимости с точностью ±0,9%. Измерения поглощения кислорода были дополнены определением плотности р-ров KOH в воде, в CH_3OH и в смеси вода-CH_3OH. V. Růžička

9Б548. **О растворимости газов в воде под давлением.** Намиот А. Ю. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 7, 1593—1598 (рез. англ.).—На основании полученных ранее эксперим. данных (Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Научно-технический сборник по добыче нефти. Гостоптехиздат. вып. 4, 1959) установлено, что для р-ров CH_4, N_2 и CO_2 в воде при 25° и давлениях до 450 *атм* приближенно выполняется закон Генри в его термодинамич. формулировке. Показано, что растворимость смесей этих газов в воде под давлением может быть рассчитана по данным о растворимости в двойных системах вода — газ и по коэф. активности компонентов в газовой фазе. Из резюме автора

9Б549. **Исследование растворимости борной кислоты в насыщенном водяном паре.** Стырикович М. А., Цхвирашвили Д. Г., Небиеридзе Д. П. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 3, 615—617.—В спец. установке методом выпаривания незначительной части р-ра заданной конц-ии исследована растворимость H_3BO_3 в насыщ. водяном паре при давл. 1—200 *ата*. Найдена линейная зависимость конц-ии B_2O_3 в насыщ. паре от конц-ии ее в воде. Д. А

9Б550. **Растворимость сульфата серебра в растворах электролитов. Часть 7. Растворимость в растворах сульфата уранила.** Lietzke M. H., Stoughton R. W. The solubility of silver sulfate in electrolyte solutions. Part 7. Solubility in uranyl sulfate solutions. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 6, 816—820 (англ.).—В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1960, 34142, 60685) определена и представлена в графич. и табличной форме растворимость Ag_2SO_4 в водн. р-рах UO_2SO_4 (0,1; 0,4; 0,6; 1,0 и 1,348 *M*) при т-рах от 25 до 150—200°. Результаты хорошо описываются ур-нием Дебая — Хюккеля (при соответствующем подборе эмпирич. параметров) только при учете протекающих в р-ре процессов гидролиза и ассоциации ионов UO_2^{2+}: $2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows U_2O_5^{2+} + 2H^+$ (1); $UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows UO_2SO_4$ (2); $UO_2SO_4 + SO_4^{2-} \rightleftarrows UO_2(SO_4)_2^{2-}$ (3). Вычислены и табу-

лированы значения конц-ий UO_2^{2+}, UO_2SO_4, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $U_2O_5^{2+}$, SO_4^{-2}, HSO_4^- и H^+ в насыщ. р-рах в указанных выше пределах т-р и суммарных конц-ий UO_2SO_4. Установлено, что с повышением т-ры устойчивость UO_2SO_4 возрастает по сравнению с устойчивостью UO_2^{2+} и $UO_2(SO_4)_2^{2-}$. В интервале т-р 25—200° вычислены значения ΔH^0 и ΔS^0 для р-ций (2) и (3). С повышением т-ры значения ΔH^0 и ΔS^0 для р-ции (2) сильно возрастают, что указывает на значительные изменения в строении р-ров в случае образования нейтр. частиц UO_2SO_4 при повышенных т-рах. Часть 6 см. РЖХим, 1960, № 23, 91714. В. Рабинович

9Б551. **Радиохимическое измерение растворимости галогенидов серебра в растворах нитрата серебра и образование комплексов галогенидов серебра с ионами серебра.** Lieser K. H. Radiochemische Messung der Löslichkeit von Silberhalogeniden in Silbernitratlösungen und die Komplexbildung der Silberhalogenide mit Silberionen. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, **304**, № 5—6, 296—306 (нем.; рез. англ.).—С помощью радиоизотопов Cl^{36}, Br^{82} и J^{131} определена при 20° растворимость AgCl, AgBr и AgJ в водн. р-рах $AgNO_3$ (10^{-3}—2,0 *моль/л*). Результаты представлены в форме таблиц и графиков; растворимость AgCl и AgJ в H_2O при 20° найдена соответственно равной $(1,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$ и $(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ *моль/л*. При достаточно малой конц-ии $AgNO_3$ (10^{-5} — 10^{-2} *моль/л*) растворимость солей AgX проходит через минимум. Анализ полученных данных приводит к выводу о существовании в р-рах комплексов типа $[Ag_2X]^+$ и $[Ag_3X]^{2+}$, устойчивость которых возрастает от хлоридов к йодидам. Для Cl, Br и J константы равновесия р-ций $[Ag_2X]^+ \rightleftarrows 2Ag^+ + X^-$ равны $2,5 \cdot 10^{-5}$; $8,8 \cdot 10^{-8}$ и $1,0 \cdot 10^{-11}$, а константы равновесия р-ций $[Ag_3X]^{2+} \rightleftarrows 3Ag^+ + X^-$ соответственно $1,1 \cdot 10^{-5}$; $7,4 \cdot 10^{-9}$ и $2,4 \cdot 10^{-14}$. В. Рабинович

9Б552. **Определение растворимости фтористого висмута методом радиоактивных индикаторов.** Kriváň V., Hladký Z. Stanovenie rozpustnosti fluoridu bizmutitého metódou rádioaktívnych indikátorov. «Chem. zvesti», 1960, **14**, № 5, 385—387 (словацк.; рез. русск., нем.).—Определена растворимость BiF_3 в зависимости от pH (при pH 1,15—4,3) по методу радиоактивных индикаторов с применением Bi^{210}. С повышением pH до 3,85 растворимость быстро падает, после чего понижение растворимости уже незначительно. Значение растворимости при pH 1,15: $5,03 \pm 0,50 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, при pH 4,3: $5,62 \pm 0,56 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*. Резюме автора

9Б553. **Растворимость нитрата кальция в азотной кислоте.** Перов Е. В., Толмачева Л. П., Гордеева Н. Н. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 9, 2140—2141.—Изучена растворимость $Ca(NO_3)_2$ в HNO_3 при 10, 20 и 30°. Д. А.

9Б554. **О потенциале самопроизвольного растворения металлов в малом объеме растворителя.** Лошкарев А. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, **3**, № 3, 422—426.—Экспериментально исследован потенциал саморастворения Cu и Fe в HNO_3, Fe и Sn в HCl, Al в р-ре NaOH в случае, когда р-ритель в небольшом объеме (0,08 *мл*) наносился непосредственно на поверхность металла. Предложено ур-ние, устанавливающее зависимость потенциала саморастворения металла от конц-ии р-рителя. Это ур-ние показывает, что если скорость растворения лимитируется скоростью диффузии р-рителя, то потенциал является линейной функцией логарифма продолжительности растворения. В том случае, когда скорость растворения высокополяризующегося металла лимитируется скоростью электрохимического процесса, потенциал во время растворения остается постоянным. Резюме автора

9Б555. **Исследование растворимости гидроокиси индия в растворах едкого натра.** Иванов-Эмин Б. Н., Нисельсон Л. А., Грекса Ю. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 1996—1998.—Изучена растворимость $In(OH)_3$ в р-рах NaOH при конц-ии от 1 до 17 *M* и т-ре 25°. Максим. растворимость $In(OH)_3$ составляет 11,0 г/л при конц-ии щелочи 11,33 *M*. Твердая фаза при конц-ии NaOH до максимума растворимости является гидроокисью индия, при более высоких конц-иях NaOH твердая фаза представляет собой гидрат гексагидроксоиндата натрия. Резюме авторов

9Б556. **О растворимости ферроцианида цинка в воде и в водных растворах.** Basiński Antoni, Mucha Janina. O rozpuszczalnosci zelazocyjanku cynkowego w wodzie i roztworach wodnych. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 3-4, 811—816 (польск.; рез. русск., англ.).—Примененными ранее методами (РЖХим, 1958, № 17, 56724; 1960, № 6, 21602) определена растворимость $Zn_2Fe(CN)_6$ (I) в воде ($1,14 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* при 25°) и в водн. р-рах HCl, HNO_3, CH_3COCH_3, CH_3OH и C_2H_5OH. Повышение pH (с 1 до 4) и введение органич. р-рителей приводит к понижению растворимости I. Б. Каплан

9Б557. **О растворимости гидратов окисей кадмия, свинца и цинка в растворах виннокислого натрия и гидрата окиси алюминия в растворах лимоннокислого натрия.** Золотухин В. К. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1886—1888.—Приведены эксперим. данные растворимости гидратов окисей Cd, Pb и Zn в р-рах тартрата натрия и $Al(OH)_3$ в р-рах цитрата натрия, а также предложены схемы возможных при этом р-ций. Резюме автора

9Б558. **Растворимость йодистого тетраметиламмония в присутствии основания тетраметиламмония.** Сурпин Г. С. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 8, 1903—1906.

9Б559. **Термодинамические свойства компонентов в жидких растворах системы алюминий — цинк.** Еременко В. Н. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 7, 1495—1502 (рез. англ.).—Измерены электродвижущие силы и температурные коэф. э.д.с. концентрационных цепей: Al(жидк.)/Al^{3+} в расплаве KCl + NaCl/(Al, Zn) (жидк.) во всем ряду конц-ий р-ров Al в Zn в интервале 670—850°. Вычислены активности, коэф. активности, относительные парц. мол. теплосодержания обоих компонентов и парц. мол. энтропия Al в жидких р-рах Al с Zn. В системе имеют место положительные отклонения от закона Рауля, существенно уменьшающиеся с ростом т-ры. Показано, что разность теплоемкости компонентов в чистом жидком состоянии и парц. мол. теплоемкости в р-ре зависит только от состава, но не от т-ры. Вычислены теплоты смешения при образовании жидких р-ров Al с Zn. Теплоты смешения отрицательны и не зависят от т-ры. Найдено, что парц. мол. энтропия Al в р-ре значительно превосходит идеальную энтропию растворения при всех составах; это дает основание для заключения, что при растворении происходит диссоциация комплексов, присутствующих в чистом жидком Al. Резюме автора

9Б560. **Структура расплавленных галогенидов двухвалентной ртути. IV. Смеси бромид ртути — бромиды щелочных металлов.** Janz George J., Goodkin Jerome. Structure of molten mercuric halides. IV. Mercuric bromide-alkali metal bromide mixtures. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 6, 808—811 (англ.).—Исследовано понижение т-р затвердевания расплавленной $HgBr_2$ при растворении в ней LiBr, NaBr, KBr, RbBr и CsBr (0,00—0,12 *моль/кг*). Результаты представлены в табличной и графич. форме и близко соответствуют поведению идеального р-ра для случая ν = 1 (одной частицы на молекулу растворенного в-ва). На основании полученных данных высказано предположение, что, за исключением RbBr и CsBr (ν = 1,4), взаимодействие между компонентами р-ра протекает в соответствии с ур-нием: $2MBr + HgBr_2 \rightleftarrows M^+ + (MHgBr_4)^-$, причем равновесие в этой р-ции почти нацело смещено вправо. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 20, 80141. В. Рабинович

9Б561. **Фториды иттрия и редкоземельных элементов. Растворимость в различных расплавленных растворителях $NaF-ZrF_4$ и $NaF-ZrF_4-UF_4$.** Ward W. T., Strehlow R. A., Grimes W. R., Watson G. M. Rare earth and yttrium fluorides. Solubility relations in various molten NaF-ZrF_4 and NaF-ZrF_4-UF_4 solvents. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 2, 137—142 (англ.).—Цель исследования — выяснение условий отделения нелетучих продуктов деления из топлива ядерных реакторов, работающих на р-рах расщепляемого материала в расплавленных фторидах. На первом этапе работы с помощью меченных Ce^{141}, La^{140}, Sm^{153} и Y^{91} фторидов исследована растворимость MF_3, где M = La, Ce, Sm и Y, в расплавленных фторидах. Найдены следующие значения растворимости Ce (в мол. %) в расплавах $NaF-ZrF_4$ при 550, 675 и 800°: (NaF 42 мол. %) 3,0, 8,2 и 10,3; (NaF 50) 2,12, 3,0 и 4,4; (NaF 53) 1,64, 2,37 и 3,9; (NaF 59) 0,56, 0,62 и 1,61; (NaF 63) 0,26, 0,44 и 1,07; (NaF 80,5) 4,71 (при 800°). Все приведенные ниже данные относятся к растворимости в расплаве 50% NaF + 46% ZrF_4 + 4% UF_4. Интерполированные растворимости при 550, 600, 700 и 800° соответственно равны: La 1,80, 2,04, 2,68 и 4,03; Ce 2,02, 2,27, 3,00 и 4,30; Sm 2,23, 2,52, 3,38 и 4,97. При каждой из т-р растворимость почти линейно растет с уменьшением радиуса иона M^{3+}. Растворимость Y при 549, 639, 686, 740 и 839° равна 2,67, 4,65, 5,87, 7,32 и 13,07. Растворимость смесей двух MF_3 (за исключением системы Sm — Y) промежуточна между растворимостями индивидуальных MF_3 при той же т-ре. Совместная растворимость La и Ce соответствует наличию равновесия Ce(тв. р-р) + La(р-р) $\rightleftarrows$ La(тв. р-р) + + Ce (р-р). И. Рысс

См. также: Растворимость 9Б338, 9Б398, 9Б399. Термохимия р-ров 9Б331, 9Б332. Диффузия 9Б565. Дипольные моменты 9Б117, 9Б119, 9Б123. Структура р-ров 9Б114, 9Б120, 9Б127, 9Б129, 9Б132, 9Б133. Электропроводность р-ров 9Б397, 9Б562—9Б564. Кислотно-основные равновесия 9Б334, 9Б339, 9Б340. Сольволиз и сольватация 9Б440, 9Б448, 9Б450, 9В58, 9Д166, 9Ж8, 9Ж9, 9Ж217

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

9Б562. **Об особенностях изотерм электропроводности 1-1-валентных солей в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью.** Сухотин А. М., Рыжков Е. М. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 4, 762—767 (рез. англ.).—В продолжение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1960, № 13, 51296; № 14, 56339; № 15, 60670), измерены электропроводность Λ, вязкость η и диэлектрич. проницаемость *D* р-ров LiCl, LiBr, LiJ и NaCl в смесях бутанола с гексаном в интервале *D* 2,02—17,3 при 25°. Сравнение кривых зависимости Λ, η и *D* р-ров от конц-ии показывает, что рост Λ после минимума приблизительно совпадает с возрастанием *D*, а спад Λ после максимума может быть связан с увеличением η. Вычислены константы диссоциации ионных пар *K* и межионные расстояния. Показано, что зависимость (*K*, *D*) удовлетворительно описывается ур-ниями Бьеррума и Сухотина (РЖХим, 1958, № 10, 31842). Ю. Поваров

9Б563. **Электропроводность этаноламмониевых солей в воде при 25°.** Varimbi Joseph, Fuoss Raymond M. Conductance of ethanol-ammonium salts in water at 25°. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1335—1336 (англ.).—Определена эквивалентная электропроводность Λ водн. р-ров солей типа $R_{4-n}N(EtOH)_nJ$ для *n* = 0, 1 и 2 при различных конц-иях *c* солей и 25°. Эксперим. зависимость (Λ, *c*) выражена с помощью предложенного ранее ур-ния (РЖХим, 1958, № 6, 17183; 1960, № 1, 593). Заметного взаимодействия этанольных групп с молекулами воды не обнаружено, поведение этих солей аналогично солям четвертичных аммониевых оснований. Ю. Поваров

9Б564. **Применение теории электропроводности Фуосса — Онзагера к галогенидам щелочных металлов в разных растворителях.** Kay Robert L. An application of the Fuoss-Onsager conductance theory to the alkali halides in several solvents. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2099—2105 (англ.).—С помощью электронной вычислительной машины решается видоизмененное ур-ние электропроводности Фуосса — Онзагера (РЖХим, 1959, № 11, 37974; 1960, № 1, 593). По методу наименьших квадратов для ассоциированных и неассоциированных электролитов обработаны литературные данные для р-ров ряда солей в воде, в смеси вода — метанол (1 : 1), в метаноле, этаноле, 1-пропаноле и жидком NH_3 при различных т-рах. Вычислены предельные эквивалентные электропроводности, расстояния наибольшего сближения ионов *a* и константы ассоциации K_A. При переходе от солей Li к солям Cs *a* уменьшаются по величине и несколько меньше, чем вычисленные обычными методами. Для некоторых солей *a* меньше кристаллографич. радиусов. Порядок уменьшения *a* в ряду Li — Cs можно объяснить ростом K_A в том же ряду. С помощью представления об ионной «полости» (РЖХим, 1956, № 20, 64427) вычислены K_A для водн. р-ров хлоридов щел. металлов, которые согласуются с полученными ранее результатами (РЖХим, 1956, № 14, 42775). Ю. Поваров

9Б565. **Одновременное определение диффузии, переноса и подвижности ионов в расплавленных силикатах кобальта.** Тетерин Г. А., Есин О. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 1976—1979 (рез. англ.).—В продолжение опубликованных ранее работ (РЖХим, 1958, № 10, 31856; 1960, № 1, 448; № 16, 64702) разработана методика, основанная на использовании меченых атомов, для одновременного определения в расплавленных средах подвижности ионов *U*, их чисел переноса *n* и коэф. массопередачи *D*. Найдено, что в метасиликате Co при 1450—1460° *U* равна $1{,}2\cdot10^{-4}-1{,}6\cdot10^{-4}$ *см²/сек*; n_{Co} близко к единице, $D_{Co} = (1{-}3{,}7)\cdot10^{-5}$ *см²/сек*. Опытные значения уд. электропроводности хорошо совпадают с рассчитанными по величинам *U*, *n* и *D*. В. Лебедев

9Б566. **Число переноса в твердом бромиде цезия.** Laurance Neal. Transport number in solid cesium bromide. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 988—989 (англ.).—Число переноса катиона в монокристаллах CsBr, измеренное методом Тубанда, не зависит от т-ры при 350—450° и равно 0,49 ± 0,05. Обнаружено, что в процессе электролиза происходит преимущественный рост одного кристалла за счет другого, и характер роста зависит от направления тока. Это может оказать влияние на измерения чисел переноса. Ю. Векилов

9Б567. **Потенциалы электрода $Hg_2SO_4|Hg$.** Beck W. H., Dobson J. V., Wynne-Jones W. F. K. The potentials of the mercurous sulphate/mercury electrode. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 8, 1172—1178 (англ.).—Измерена э.д.с. цепи $Pt(H_2)|H_2SO_4(m)|Hg_2SO_4, Hg(Pt)$ при т-рах 5—55° с интервалами по 10° для конц-ий H_2SO_4 0,1—8 *мл*. С помощью коэф. активности H_2SO_4 вычислены стандартный электродный потенциал цепи для 25°, температурные коэф. э.д.с. и парц. моляльное теплосодержание р-ров H_2SO_4. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по давлению пара р-ров H_2SO_4. Ю. Поваров

9Б568. **Об электродвижущей силе химической цепи $Pb | PbCl_2 | Cl_2$.** Алабышев А. Ф., Лантратов

М. Ф., Морачевский А. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 649—652.—На примере э.д.с. цепи $Pb|PbCl_2|Cl_2$ сделана попытка рассмотреть основные причины расхождений между разными литературными эксперим. данными по э.д.с. и температурным коэф. э.д.с. и их отличие от величин, полученных термодинамич. расчетом. Сделан вывод, что заниженные величины э.д.с. обусловлены нарушениями обратимости потенциала Cl_2-электрода. Для получения обратимого Cl_2-электрода существенное значение имеет разделение электродных пространств диафрагмой, а также чистота применяемого графита. Б. Марков

9Б569. **О дифференциальной емкости ртутного водородного электрода.** Natsuda Akiya. On the differential capacity of mercury hydrogen electrode. «J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.», 1960, 8, № 1, 29—42 (англ.).—В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1960, № 9, 34169) предложена теория для интерпретации кривых зависимости дифференциальной емкости *C* Hg-электрода от потенциала φ в р-рах к-т, основанная на предположении специфич. адсорбции иона H_2^+ и постоянства емкости гельмгольцевского слоя (*K*). Согласно теории, в присутствии H_2^+ кривая (*C*, φ) должна проходить через максимум, в котором $C \geqslant K$, в то время как при отсутствии H_2^+ величина *C* либо минимальна при φ нулевого заряда и монотонно возрастает до значения *K* (разб. р-ры), либо сохраняет постоянное значение, равное *K* (конц. р-ры). Наличие «горба» на кривых (*C*, φ) в конц. р-рах к-т автор рассматривает как доказательство специфич. адсорбции ионов H_2^+ на поверхности Hg-электрода. Б. Дамаскин

9Б570. **Влияние воды на дифференциальную емкость двойного слоя в бутиловом спирте.** Кирков П. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 10, 2375—2377.—Измерены кривые зависимости дифференциальной емкости *C* от потенциала φ Hg-электрода в 0,53 н. LiCl в чистом бутиловом спирте (I) и в I с добавками воды (0,11—8,25 *M*). При конц-ии воды 2,75 и 5,5 *M* на отрицательной ветви кривых (*C*, φ) наблюдается максимум, соответствующий десорбции молекул H_2O при уменьшении заряда поверхности Hg. Б. Дамаскин

9Б571. **Об изотерме адсорбции органических молекул и ионов на ртутном электроде. I, II.** Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülionen an Quecksilberelektroden. I. Lorenz W., Möckel F., Müller W. II. Lorenz W., Müller W. «Z. phys. Chem.» (BRD), 1960, 25, № 3-4, 145—160, 161—174 (нем.).—*I.* В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1959, № 3, 7634; № 8, 26592) с помощью импедансного моста измерена дифференциальная емкость *C* стационарного капельного Hg-электрода в р-рах *н*-пропиламина (I), *н*-бутиламина (II), диэтиламина (III), изогексиламина (IV), триэтиламина (V), а также хлоридов $[(C_2H_5)_3HN]^+$ (VI), $[(C_2H_5)_4N]^+$ (VII) и $[(C_3H_7)_4N]^+$ (VIII) на фоне 1 н. KCl. Полученные значения *C* использованы для определения изотерм адсорбции (ИА) I—VIII при потенциалах φ максим. адсорбции. Для нейтр. молекул IV, V ИА имеют S-образную форму, а для катионов VI—VIII ИА близки к изотерме Ленгмюра. Выведено ур-ние для S-образной ИА, учитывающее двумерную ассоциацию адсорбированных частиц, с помощью которого можно оценить степень ассоциации.

II. Измерены ИА на Hg-электроде четвертичного амилового спирта (IX) на фоне 1 н. KF, KCl и $NaClO_4$. ИА имеют S-образную форму, которая объяснена авторами двумерной ассоциацией IX. Сопоставление экспериментально и теоретически рассчитанной ИА позволяет определить степень ассоциации ν адсорбированных молекул. Для р-ров IX при φ максим. адсорбции ν = 5—6. Развит второй метод определения ν, в котором величина ν связана с шириной десорбционного пика (ДП) на кривых (*C*, φ) при 1/2 (или 3/4) высоты ДП и с зависимостью φ ДП от логарифма конц-ии адсорбирующего в-ва. Для р-ров IX на фоне 1 н. KF и KCl этим методом получено: ν = 5—6 при катодных ДП и ν = 17—20 при анодных ДП; на фоне 1 н. $NaClO_4$ при анодных ДП ν = 4,5—2. Б. Дамаскин

9Б572. **К исследованию явлений концентрационной поляризации.** Piontelli R. Contributo allo studio dei fenomeni di «polarizzazione di concentrazione». «An. Real. soc. esp. fís. y quím.», 1960, B56, № 5, 465—474 (итал., рез. исп.).—Краткий обзор работ автора. Б. Каплан

9Б573. **О природе рассеивающей способности электролитов.** Гнусин Н. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 642—648.—Рассматривается разложение электрич. поля в электролите (Э) на первичное поле (*а*) (поляризация катода не изменяется) и поле поляризации (*б*). На примере разложения поля вторичного распределения тока в щелевой ячейке показано, что вектор плотности тока *i* действительно представляет собой геометрич. сумму векторов *а* и *б*. С точки зрения взаимодействия *а* и *б* обсуждается механизм образования поля вторичного распределения тока в Э и природа рассеивающей способности Э. Определены некоторые свойства *б*, в частности его локализация у поверхности катода и сильное ослабление с глубиной Э, его направленность от участков с большей *i* к участкам с меньшей *i*. З. Соловьева

9Б574. **Возможность обнаружения ионных пар интерферометрией.** O'Brien R. N., Rosenfield C. Possible discovery of ion-pairs by interferometry. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4741, 935—936 (англ.).—Интерoферометрическая картина р-ра электролита в узкой щели между двумя электродами в процессе электроосаждения металлов содержит так называемый «аномальный максимум» или «вторую волну» вблизи катода (РЖХим, 1956, № 23, 74513; 1959, № 8, 28101). Это явление отсутствует, если не образуются ионные пары (ИП), напр. в р-ре $NiSO_4$. Катодный максимум может быть объяснен диссоциацией ИП. При электроосаждении Cu максимумы на анодной и катодной «вторых волнах» находятся на расстоянии ~0,1 мм от электродов. Из величин подвижностей ионов следует, что это расстояние они преодолевают примерно за 9 сек. Эта величина позволяет качественно судить о скорости образования ИП. С. Жданов

9Б575. **Влияние состава пленки на образование сплавов при электроосаждении хрома с другими элементами.** Vagramjan A. T., Ussatschow D. N., Klimassenko N. L. Der Einfluß der Zusammensetzung des Films auf die Legierungsbildung bei der elektrolytischen Abscheidung von Chrom durch andere Elemente. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1960, 215, № 1-2, 57—62 (нем.).—В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1960, № 19, 76630), изучено влияние анионов SeO_4^{2-} (и SeO_3^{2-}) на электровосстановление (ЭВ) CrO_3 и состав образующегося сплава Cr-Se. Показано, что анионы SeO_4^{2-} (и SeO_3^{2-}) оказывают такое же влияние на восстановление CrO_3 и на характер поляризационных кривых (*E*, *i*), как ионы SO_4^{2-}, т. е. при определенной *i* (ЭВ) Cr(6+) до Cr^{3+} резко замедляется и на катоде образуется пленка, продукты которой восстанавливаются до металла. В результате вхождения в пленку анионов SeO_4^{2-} на катоде наряду с Cr осаждается Se. При непрерывном увеличении конц-ии SeO_4^{2-} в р-ре конц-ия Se в сплаве увеличивается лишь до определенного значения. При одновременном введении в р-р CrO_3 ионов SeO_4^{2-} и SO_4^{2-} конц-ия Se в осадке уменьшается, причем чем больше конц-ия SO_4^{2-} в р-ре, тем меньше конц-и

Se в сплаве при постоянной конц-ии SeO_4^{2-} в р-ре. Установленное изменение конц-ии Se в сплаве Cr — Se при изменении конц-ии анионов в р-ре является следствием взаимного вытеснения одних ионов в пленке другими и подтверждает, что осаждение металла на катоде при ЭВ Cr_2O_3 происходит путем разряда продуктов пленки, а не непосредственно ионов р-ра и скорость ЭВ ионов зависит от конц-ии их в пленке, а не в р-ре. З. Соловьева

9Б576. **Об активном железном электроде и электроде из гидрата закиси железа в растворе KOH.** Winkler H. Über die aktive Eisenelektrode und Eisen-II-Hydroxydelektrode in Kalilauge. «Electrochim. acta», 1960, 3, № 1-2, 123—126 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследовано поведение электрода из свежеприготовленного $Fe(OH)_2$ в р-ре KOH. Потенциал φ этого электрода при разряде током 1 *ма* составляет 0,986 *в* (насыщ. к. э.), т. е. выше, чем φ второй ступени разряда активного порошкового Fe-электрода. Более высокий φ разряда для $Fe(OH)_2$-электрода и его незаряжаемость при повторных циклах подтверждают, что продуктом первой стадии разряда порошкообразного Fe-электрода является FeO, а не $Fe(OH)_2$ (РЖХим, 1956, № 8, 23004; 1957, № 24, 77671; 1960, № 5, 17159). Н. Шурмовская

9Б577. **Влияние анабазина-оксалата на скорость растворения алюминия в соляной кислоте.** Добычина А. М. «Уч. зап. Моск. гос. заочн. пед. ин-т», 1959, 2, 124—131.—Весовым путем определялось влияние добавок ингибиторов [0,5% ацетилацетон; 0,01 и 0,1% KJ (I); 0,5% бензоатмоноэтаноламин; 0,5% фосфорнокислый моноэтаноламин и 0,1—2% анабазин-оксалат (II)] на скорость растворения (СР) Al в 1—3 н. HCl при т-рах 0°—40°. В чистых р-рах HCl СР возрастает с увеличением конц-ии HCl, продолжительности опыта и т-ры. Наибольшее ингибирующее действие на СР оказывают I и особенно II (замедление СР в 2 н. HCl в 50 раз); эффект ингибирования в присутствии II сильно возрастает с увеличением конц-ии HCl. Г. Головина

9Б578. **Потенциал алюминиевого электрода в 0,1 н. растворе NaOH.** Scarano Elio, Letizia Italo. Il potenziale dell'elettrodo di alluminio in NaOH. 0.1 N. «Ricerca scient.», 1960, 30, № 9, 1384—1390 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Исследовался стационарный потенциал *E* Al-электродов в 0,1 н. NaOH при перемешивании в атмосфере H_2. У спектрально чистого Al $E = -1{,}948 \pm 2$ *в* (насыщ. к. э.), а у электрода с чистотой 99,99% $E = -1890$ до -1910 *мв* (насыщ. к. э.). Постоянное значение *E* достигается в течение нескольких или нескольких десятков мин. Обсуждаются факторы, влияющие на величину *E*, в частности характер предварительной обработки электрода. Б. Каплан

9Б579. **Влияние искажений кристаллической решетки свинцового порошка на его взаимодействие с серной кислотой.** Appelt K., Elbanowski M., Janko A. Über den Einfluss des Kristallgitterstörungen von Bleipulver auf dessen Schwefelsäure-Aufnahmefähigkeit. «Electrochim. acta», 1960, 3, № 1-2, 149—153 (нем.).—Порошок Pb отжигался в атмосфере CO_2 для снятия искажений кристаллич. решетки (КР), и измельченные пробы исследовались на реакционную способность, мерой которой служило поглощение р-ра H_2SO_4 порошком. Показано, что с повышением искажений КР Pb и его окислов реакционная способность увеличивается, а потенциал порошка смещается в отрицательную сторону (РЖХим, 1960, № 12, 46434). Подобные же результаты были получены при исследовании проб в процессе постепенного отжига порошка с искаженной КР. Свойства аккумуляторных Pb-пластин, изготовленных на основе исходного продукта с искаженной КР и с нормальной КР, полученной после отжита, также оказались различными. Ю. Полукаров

9Б580. **О методе исследования высоких электрохимических напряжений путем выключения тока электролиза.** Joly C., Mlle, Barret J.-P., Epelboin I. Sür une méthode d'étude des fortes tensions électrochimiques par coupure du courant d'électrolyse. «Rev. gén. électr.», 1960, 69, № 9, 475—484 (франц.).—Создана осциллографич. установка (ОУ) для исследования изменения потенциала φ металлич. электродов во времени после выключения поляризующего тока. Установлено, что в спирт. р-ре $Mg(ClO_4)_2$ (100 *г/л*) на поляризационных кривых (φ измерялся после выключения тока) для твердых Hg- и Ga-анодов (соответственно при —60 и +6°) наблюдаются площадки соответственно в пределах 8—30 и 20—60 *в*. На поляризационных кривых для жидких Hg- и Ga-анодов такие площадки отсутствуют. При помощи ОУ найдено, что φ указанных твердых анодов после выключения тока изменяется медленно, а φ жидких электродов изменяется быстро. φ Al-катода исчезает быстро, хотя электрод покрывается пленкой $Mg(OH)_2$ и $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$. При анодной поляризации Al в р-ре в пределах от 4 до 60 *в* происходит анодная полировка электрода. Через 10^{-5} сек. после выключения тока φ Al-анода понижается на 13%. Б. Каплан

9Б581. **Приспособление для электрохимической резки металлических монокристаллов.** Spinedi Paolo, Crudeli Mario. Dispositivo per il taglio elettrochimico di monocristalli metallici. «Ricerca scient.», 1960, 30, № 7, 1045—1050 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Описано приспособление для электрохим. полировки и травления монокристаллов (МК) и поликристаллич. образцов для металлографич. анализа. Приспособление позволяет также производить резку проб тонкой струей электролита, при этом образец является анодом, а сопло — катодом. Приводятся некоторые примеры использования этого способа и обсуждаются его преимущества (резка МК Zn, травление поверхности МК и поликристаллич. образцов Zn). Ю. Полукаров

9Б582. **Кристаллизация аморфной окиси ниобия при анодном окислении.** Lakhiani D. M., Shreir L. L. Crystallization of amorphous niobium oxide during anodic oxidation. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4744, 49—50 (англ.).—На анодный процесс окисления Nb в уксусной, хлоруксусной, муравьиной, фосфорной, борной и др. к-тах сильно влияют т-ра и плотность тока. Кривые зависимости напряжения на ванне *V* от времени *t* при 25° линейны вплоть до 190 *в*, а повышение т-ры приводит к появлению горизонтального участка (плато) (*V*, *t*)-кривых. Электронографич. исследованием установлено, что окислы, полученные в интервалах *V* ниже плато, имели аморфное строение, а при *V* выше плато — кристаллич. строение. Электронно-микроскопически установлено, что до появления плато окислы имеют однородное строение, а при более высоких *V* на поверхности окислов наблюдаются трещины, образование которых связано с кристаллизацией аморфного окисла. Предполагается, что на процесс кристаллизации влияет сильное электрич. поле. Ю. Полукаров

9Б583. **Анодные окисные пленки на Nb: толщина, диэлектрическая постоянная, дисперсия, минимумы отражения, напряженность поля, необходимая для образования пленки, и площадь поверхности.** Young L. Anodic oxide films on niobium: thickness, dielectric constant, dispersion, reflection minima, formation field strength, and surface area. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 7, 1141—1147 (англ.).—В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1958, № 16, 53100) спектрофотометрически определены длины волн λ, соответствующие миним. отражающей способности (вследствие интерференции) при угле падения 11° пленок (Пл), образующихся на поверхности Nb после хим. полировки. Определен коэф. преломления Пл как функция λ, и

измерены емкость Пл в переменном токе и заряд, необходимый для образования Пл. По этим данным определена толщина Пл. Эффективная площадь поверхности хим. отполированного Nb на 7% больше геометрической. Для анодной Пл, образованной при i 10 *ма/см²*, напряженность поля в Пл составляет $4{,}96 \cdot 10^6$ *в/см.* Свойства Пл из Nb_2O_5 сравнены с свойствами Пл из Ta_2O_5. Из резюме автора

9Б584. **Электрохимическое и коррозионное поведение полупроводников в растворах электролитов. III. Растворение германия в контакте с другими металлами.** Дерягина О. Г., Палеолог Е. Н., Томашов Н. Д. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 1952—1959 (рез. англ.).—Исследовались электрохим. поведение Ge *n*-типа и механизм его саморастворения в р-рах 1 н. NaOH, 17,5 н. H_2O_2 и NaOH + H_2O_2 в контакте с In, Sn и Cu. По снятым предварительно поляризационным кривым каждого из перечисленных металлов в отдельности построена поляризационная диаграмма системы Ge — In — Sn — Cu, в частности, для Ge-диода ДГЦ-22. В р-рах, содержащих H_2O_2, наиболее эффективным анодом является Ge, наиболее эффективным катодом — Cu, Sn и In, являясь в зависимости от условий катодами или анодами, сильно поляризуются и не оказывают существенного влияния на величину тока коррозии. В р-рах NaOH основным анодом является Sn; Ge является катодом и заметно не растворяется. Скорость перехода Ge в р-р (в паре с Cu) значительно выше скорости анодного растворения, рассчитанной по поляризационной диаграмме, что объясняется саморастворением Ge. С повышением конц-ии H_2O_2 в р-ре доля саморастворения в общем процессе перехода Ge в р-р растет. Сообщ. II см. РЖХим, 1961, 8Б613. Ю. Плесков

9Б585. ***P — i — n*-переход в анодной оксидной пленке тантала.** Sasaki Y. *p-i-n* Junction in the anodic oxide film of tantalum. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 13, № 3-4, 177—186 (англ.).—Для выяснения структуры относительно тонких оксидных пленок Ta, полученных анодным окислением, исследованы фотоэлектрич. свойства и изменения емкости пленок под напряжением смещения в р-рах с pH 1—13. В исследованных пленках образуется $p — i — n$-переход. В контакте с основным металлом находится слой *n*-типа, донорные уровни которого образованы избыточными атомами Ta. На слое *n*-типа находится почти стехиометрич. *i*-слой (собственной проводимости), выше него расположен слой *p*-типа, акцепторные уровни которого образованы избыточными атомами O, а также адсорбированными ионами O. Толщина *n*- и *p*-слоев почти не зависит от напряжения анодирования и составляет 20—50 A, тогда как толщина *i*-слоя пропорциональна напряжению. Вследствие почти аморфной структуры окисла скорость рекомбинации инжектированных в переход носителей очень велика. Из резюме авторов

9Б586. **Фотогальванический эффект Беккереля в бинарных соединениях.** Williams Richard. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1505—1514 (англ.).—Изучена фото-э.д.с. поверхности некоторых бинарных полупроводниковых соединений (CdS, CdSe, CuJ, ZnO и др.) в 0,1 *M* KCl. Электрод из CdS химически взаимодействует с р-ром, причем, судя по термодинамич. данным, наиболее вероятна р-ция $CdS = Cd^{2+} + 2e + S$. При этой р-ции ион Cd^{2+} переходит в р-р; под действием света электрон от атома S переходит в зону проводимости; электрод заряжается отрицательно, а свободная S выделяется на электроде. Такой эффект должен наблюдаться только на полупроводнике *n*-типа. Если термодинамически наиболее вероятен переход в р-р отрицательного иона, то при этом под действием света электрон из валентной зоны переходит к положительному иону; в валентной зоне появляются свободные дырки, и электрод заряжается положительно. Такой эффект может быть только на полупроводнике *p*-типа. Эти положения подтверждаются эксперим. результатами. Соединение GaAs *n*-типа не взаимодействует химически с р-ром электролита, но может служить инертным электродом, участвующим в электронном обмене окислительно-восстановительной системы. Е. Солдатов

9Б587. **Исследование влияния диффундирующего атомарного водорода на кинетику электрохимического выделения его.** Багоцкая И. А., Ковба Л. Д., Оше А. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1508—1516 (рез. англ.).—Проверены ранее полученные результаты (РЖХим, 1956, № 23, 74533; 1957, № 11, 37293) по влиянию диффундирующего водорода (ДВ) на перенапряжение η на чистом Fe и на Fe, отравленном Hg в 1 н. NaOH, в условиях отсутствия контакта электрода со смазкой. Электродом служила выштампованная из армко-Fe чашечка с толщиной стенок ~0,1—0,07 *мм*, наполненная р-ром 1 н. NaOH; дно чашечки подвергалось катодной поляризации (КП) при i $1 \cdot 10^{-2}$ *а* в р-ре 2 н. H_2SO_4, содержащем следы $Pb(NO_3)_2$. Внутренняя поверхность дна чашечки подвергалась КП с i от $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *а/см²*. Водород диффундировал с внешней поверхности чашечки на внутреннюю. Полученные результаты подтверждают данные, полученные на Fe-мембранах (см. ссылки выше): на чистом Fe ДВ повышает η тем меньше, чем больше КП; на Fe, отравленном Hg, ДВ понижает η. На Fe-мембранах количественно определено увеличение скорости электрохим. выделения H_2 (Δi) при $\eta = const$ на Fe, отравленном Hg, и на гальванич. осадке Zn, нанесенном на Fe. В первом случае в 3 н. NaOH ($\Delta i/i'$) ≈ 1,72 (i' — поток ДВ) и падает до 1,37 в 0,5 н. NaOH. Во втором случае в 4 н. NaOH ($\Delta i/i'$) ≈ ≈ 0,2—0,3. Исследовано также влияние i, КП и pH на величину повышения η ($\Delta\eta$) под влиянием ДВ на чистом Fe и на гальванич. осадке Ni (d ~ $1 \cdot 10^{-4}$ *см*), нанесенном на Fe. В 1 н. NaOH при постоянной КП $\Delta\eta$ вначале растет с ростом i', затем стремится к пределу. С увеличением КП и уменьшением pH $\Delta\eta$ падает. И. Багоцкая

9Б588. **Исследование влияния состояния диффузионной стороны железной мембраны на скорость диффузии электролитического водорода.** Багоцкая И. А., Ковба Л. Д. Докл. АН СССР, 1960, 133, № 4, 862—865.—Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, № 23, 74533; 1957, № 11, 37293) исследовано влияние катодной поляризации (КП) диффузионной стороны (ДС) Fe-мембраны в 1 н. NaOH на скорость диффузии V_g электролитич. водорода через мембрану из р-ров 2 н. H_2SO_4 или 2 н. HCl с добавкой $Pb(NO_3)_2 + Na_2S$ при постоянной КП поляризационной стороны ($i_n = 50 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*). При отравлении ДС ртутью или свинцом при увеличении плотности тока на ДС i_g от $4 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ *а/см²* V_g возрастает примерно на 25% независимо от абсолютной величины потока диффундирующего водорода. Исследованием влияния анодной поляризации ДС на V_g показано, это этот эффект не связан с возможным наличием окисной пленки на ДС, которая при увеличении КП восстанавливается, а при уменьшении образуется вновь. Показано, что ускоряющее действие КП ДС на V_g наблюдается только при такой поляризации, начиная с которой H(адс.) легко удаляется по р-ции электрохим. десорбции (РЭД); дальнейшее увеличение КП облегчает РЭД и одновременно увеличивает V_g. Поэтому авторы связывают это ускоряющее действие с удалением диффундирующего водорода по РЭД: H(адс.) + H_2O + e → → H_2 + OH^-. Поскольку на Fe, отравленном Hg, протекание РЭД не сопровождается уменьшением заполнения поверхности электрода H(адс), делается предположение, что в РЭД вступают атомы водорода, растворенные вблизи поверхности электрода, минуя

«нормальное» равновесное состояние H(адс), т. е. выход атомарного водорода из металла в р-р происходит в одном элементарном акте РЭД. И. Багоцкая

9Б589. **Поглощение водорода железом и хрупкость железа, обусловленная электролитическим насыщением водородом.** Raczyński W., Smiałowski M. Hydrogen absorption and embrittlement produced in iron by electrolytic charging. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 4, 209—214 (англ.; рез. русск.).—В связи с опубликованными ранее работами (РЖХим, 1959, № 4, 10887; № 13, 45243; 1960, № 24, 95848; 1961, 2Б138) исследовалась зависимость кол-ва поглощенного Fe-проволокой водорода *v* (*см*³ на 100 *г* Fe) при катодной поляризации в 0,4 н. H_2SO_4 + + 0,01 *г/л* As_2O_3 при $i = 6 \cdot 10^{-3}$ *а/см*² от диаметра проволоки *d* и предварительной холодной механич. обработки, а также влияние *v* на хрупкость *s* стальной проволоки. Показано, что *v* резко убывает с ростом *d*, что объяснено образованием на поверхности Fe тонкого слоя с высоким содержанием водорода (0,7 атомов H на 1 атом Fe) — β-фазы, диффузия H через которую в глубь металла затруднена (РЖХим, 1960, № 24, 95848; 1961, 2Б138). Кривая зависимости *s* от *v* состоит из трех резко выраженных участков: вначале *s* резко растет с *v*, затем более медленно и наконец перестает зависеть от *v*. Предполагается наличие трех возможных форм существования водорода в Fe: в виде твердого р-ра H атомов в решетке Fe, β-фазы и молекулярного водорода в порах и трещинах. И. Багоцкая

9Б590. **Влияние двойного слоя на кинетику реакций переноса протона, предшествующих электровосстановлению некоторых замещенных бензальдегидов.** Grabowski Zbigniew Ryszard, Bartel Ewa Teresa. The influence of the double layer on the kinetics of the proton transfer reactions preceding the electroreduction of some substituted benzaldehydes. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 611—619 (англ.; рез. польск., русск.).—Исследовано влияние ионной силы *I* при почти неизменном pH на *i*(пред.) полярографич. кинетич. волн *n*-диметиламинобензальдегида и *n*-оксибензальдегида, ограниченных скоростью предшествующей р-ции присоединения протона. *i*(пред.) возрастает с понижением *I*. Сопоставление увеличения *i*(пред.) с возрастанием ψ_1-потенциала при уменьшении *I* показывает, что влияние *I* может быть количественно объяснено влиянием диффузной части двойного слоя на распределение у электрода заряженных частиц, участвующих в предшествующей хим. р-ции, а также ионов H^+, определяющих протолитич. равновесие кислотной и основной форм деполяризатора. Значительное повышение значений констант скорости предшествующих хим. р-ций объяснено тем, что р-ция может происходить с участием адсорбированных молекул, находящихся в очень сильном электрич. поле двойного слоя, которое может, по мнению авторов, изменять их реакционную способность. С. Майрановский

9Б591. **Различие между кинетическими токами, ограниченными рекомбинацией кислот и кислотно-катализированной реакцией.** Bartel Ewa Teresa, Grabowski Zbigniew Ryszard, Kemula Wiktor. Distinction between the kinetic currents due to an acid recombination or to an acid-catalyzed reaction. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 341—343 (англ.; рез. польск.).—На основании анализа ур-ния Коутецкого для предельного полярографич. кинетич. тока показано, что в случае токов, ограниченных скоростью рекомбинации к-т, зависимость $\lg[i_k/(i_d - i_k)]$ от pH выражается прямой с наклоном, равным —1, тогда как для кинетич. волн, ограниченных скоростью кислотно-катализированной р-ции, эта зависимость выражается прямой с наклоном, равным —(1/2) (i_k и i_d — кинетически предельный и диффузионный токи соответственно). Используя этот критерий, авторы показали, что кинетич. ток *n*-оксибензальдегида ограничен скоростью рекомбинации его с протонами, а не кинетикой кислотно-катализированного таутомерного превращения, как предполагалось ранее (РЖХим, 1958, № 12, 39426). С. Майрановский

9Б592. **О возможности определения константы диссоциации азотсодержащих органических соединений по полярографическим каталитическим волнам.** Kurze Mitteilung Pungor E., Rokosinyi-Hollós E. Über die Möglichkeit, die Dissoziationskonstante stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch katalytische Wellen polarographisch zu ermitteln. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 22, № 1, 69—72 (нем.).—На примере каталитич. волн водорода (КВВ), вызываемых никотинамидом и метиленовой голубой (I), проверена возможность нахождения констант диссоциации *K* катализаторов описанным ранее способом (Knobloch E., Collect. czechosl. chem. Commun., 1947, 12, 407), исходя из зависимости КВВ от pH. Показано, что найденные таким путем значения *K* отличаются от определенных потенциометрически (особенно для хорошо адсорбирующегося I). Присутствие индифферентных солей сильно влияет на *K*. Авторы считают, что определяемая по КВВ величина *K* отвечает не гомог. равновесию в р-ре, а гетерог. равновесию на поверхности электрода. С. Майрановский

9Б593. **Восстановление гадолиния, диспрозия, гольмия и эрбия на капельном ртутном электроде.** Iwase Akio. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1266—1271, A87—A88 (японск.; рез. англ.).—На фоне 0,1 *M* LiCl, содержащего 0,01% желатины, Gd, Dy, Ho и Er, дают одну волну (РЖХим, 1956, № 11, 32123) отдельно от волны выделения H_2 с $E_{1/2}$ = = —1,80 *в* (насыщ. к.э.) при pH 3; $E_{1/2}$ не зависит от конц-ии деполяризатора, но становится более отрицательным при уменьшении pH в интервале 5—2,3. При pH < 3,2 наклон логарифмич. графика волны (0,02 *в*) соответствует трехэлектронному обратимому процессу; при pH > 3,2 процесс необратим. Разность между стандартным потенциалом и $E_{1/2}$ уменьшается при увеличении радиуса иона и при уменьшении его основности. С. Жданов

9Б594. **Исследование комплексов в системе кадмий — йодид. I. Полярографическое исследование йодидных комплексов кадмия.** Chang Chen-ping, Liu Lien-sen. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica», 1960, 26, № 3, 148—156 (кит.; рез. англ.).—Определены $E_{1/2}$ Cd(2+) в смесях $NaClO_4$ — NaJ в интервале конц-ий NaJ 0,01—2,50 *M* при ионной силе 3,00 *M* и т-рах 18, 25 и 30°. Установлено существование CdJ^+, CdJ_2, CdJ_3^-, CdJ_4^{2-}, CdJ_5^{3-} и CdJ_6^{4-} с константами устойчивости (при 25°) 40,7; $3,72 \cdot 10^2$; $2,95 \cdot 10^4$; $2,37 \cdot 10^5$; $1,04 \cdot 10^5$; $3,70 \cdot 10^4$. Вычислены стандартные энтальпии, энтропии и свободные энергии р-ций комплексообразования. С. Жданов

9Б595. **Полярографическое исследование кинетики образования роданистых комплексов никеля в водном растворе.** Турьян Я. И., Серова Г. Ф. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 1009—1017 (рез. англ.).—Изучено влияние конц-ий Ni^{2+} и CNS^- на трехступенчатую полярограмму роданистых комплексов (РК) Ni^{2+} (РЖХим, 1958, № 11, 35564) в р-рах с постоянной ионной силой 1,0 (добавление KNO_3) при различных высотах Hg-столба. Первые две ступени, имеющие кинетич. характер, приписаны соответственно восстановлению $Ni(CNS)_2$ и $Ni(CNS)^+$, образующихся из Ni^{2+} и CNS^- в приэлектродном слое; 3-я волна приписана разряду Ni^{2+}. С учетом констант нестойкости РК Ni^{2+} и различия их коэф. диффузии из опытных данных рассчитаны константы скорости *K* образования $Ni(CNS)_2$ и $Ni(CNS)^+$ (соответственно $1,9 \cdot 10^3$ и $1,8 \cdot 10^2$ *л/моль·сек*). Для $Ni(CNS)^+$ значение *K*, рассчитанное по ви-

доизмененному авторами ур-нию Коутецкого, равно $1 \cdot 10^{2}$ *л/мольсек.* С. Майрановский

9Б596. Полярографическое восстановление бензилгалоидов. Marple Leland W., Hummelstedt Leif E. I., Rogers L. B. Polarographic reductions of benzyl halides. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 5, 437—441 (англ.).—Изучено полярографич. поведение галоидбензилов: хлористого (I), бромистого (II), йодистого (III), а также хлорпроизводных I, замещенных в ядре, (IV) и 1-(хлорметил)-нафталина (V). I дает одноступенчатую полярографич. волну, не зависящую от pH и отвечающую присоединению двух электронов. В отличие от волн других галоидпроизводных на площадке *i*(пред.) волны I, наблюдается минимум (М), аналогичный М на волнах неорганич. анионов (РЖХим, 1959, № 22, 77934), исчезающий при добавлении ионов тетраметиламмония (0,07 *M*). Появление М объяснено образованием (в результате присоединения одного электрона) устойчивого аниона I, дальнейшее восстановление которого затруднено из-за электростатич. отталкивания. Аналогичный М наблюдается для некоторых IV; глубина М уменьшается с ростом числа атомов Cl в ядре IV. II и III дают при конц-иях $<10^{-4}$ *M* двухступенчатые волны без М; каждая из ступеней ограничена диффузией и отвечает присоединению одного электрона. 1-я волна отвечает возникновению радикалов, быстрая димеризация которых приводит к образованию дибензила (VI) (VI обнаружен масс-спектроскопически). При увеличении конц-ии II и III выше 10^{-4} *M* рост 1-й волны замедляется, суммарная высота обоих волн остается диффузионно-ограниченной. 1-я волна частично ограничена адсорбционными факторами. При конц-ии II и III выше 10^{-3} *M* волны становятся нерегулярными. Масс-спектроскопич. анализ продуктов электролиза при избытке II показал наличие в них большого кол-ва $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2Br$ и родственных в-в. Влияние адсорбционных факторов на волны изученных в-в доказано электрокапиллярными данными. С. Майрановский

9Б597. О восстановлении некоторых хлорнитробензолов на ртутном электроде. Ralea R., Mayer A., Olaru M. Asupra reducerii pe electrodul de mercur a unor derivaţi cloronitrobenzenici. Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi Chim., 1959, **10**, № 1, 13—24 (рум.; рез. русск., франц.).—С целью изучения влияния строения на полярографич. поведение хлорнитробензолов на фоне буферных р-ров (pH 4—10) и содержащих 50% этанола снимались обычные и осциллографические полярограммы для следующих в-в: 2,4,5-трихлор-1-нитробензола (I), 2,4,5-трихлор-1,3-динитробензола (II), 2,3,5,6-тетрахлор-1-нитробензола (III) и 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-динитробензола (IV). В кислой (pH 1,4) и щел. (pH 10) средах восстановление необратимо. В кислой среде I и III дают одну, а II и IV — две волны восстановления; во всех случаях восстанавливается NO_2-группа. $E_{1/2}$ при pH 4: **I** 0,3090; **II** 0,1454 и 0,6727; III 0,4720; **IV** 0,1363 и 0,3182 *в* (насыщ. к. э.). В щел. среде В отвечают восстановлению I—IV до соответствующих гидроксиламинов, при этом II и IV дают многоступенчатые В. Из сравнения $E_{1/2}$ авторы заключают, что восстановление NO_2-группы облегчается при введении второй NO_2-группы; этот эффект увеличивается при переходе от *м*-динитро- к *n*-динитро-производным. При введении нового атома Cl в орто-положение к NO_2-группе с одновременной заменой положения другого атома Cl с пара- на мета-$E_{1/2}$ становится более отрицательным. В. Майрановский

9Б598. Полярографическое поведение некоторых гидразонов, производных изоникотиновой кислоты. Колушева А., Ниньо Н., Коен В. Полярографски отнасяния на някои хидразони, производни на хидразида на изоникотиновата киселина. «Изв. Хим. ин-т. Бълг. АН», 1960, **7**, 27—40 (болг.; рез. русск., нем.).— В буферных р-рах (pH 2—12), содержащих 0,025% желатина, полярографич. исследованы гидразоны (Г) — продукты взаимодействия гидразида изоникотиновой к-ты с формальдегидом (I), ацетальдегидом (II), ацетоном (III), фурфуролом (IV), бензальдегидом (V), салициловым альдегидом (VI) и 5-нитрофурфуролом (VII). Для всех изученных Г при pH 2 *i*(пред.) пропорционален конц-иям Г. Соединения Г I — Г IV дают одну волну восстановления с близкими $E_{1/2}$. С ростом pH *i*(пред.) падает, а $E_{1/2}$ сдвигается к более отрицательным *E* до pH 10, а при pH > 10 $E_{1/2}$ перестает зависеть от pH. Г V в кислых р-рах дает одну волну, которая разделяется на две при $4 < pH < 10$. Г VI при $pH < 6$ дает две волны, а при $pH \geqslant 6$ одну волну; $E_{1/2}$ обеих волн становятся более отрицательными с ростом pH. Наличие двух волн у Г VI объяснено наличием равновесия между недиссоциированной и анионной формами. Г VII при $pH \leqslant 4$ дает четыре четкие волны. С увеличением pH число волн в Г VI уменьшается. Первые две волны в Г VII соответствуют восстановлению нитрогруппы (сначала до гидроксиламина, затем до амина), а две последние — восстановлению азометиновой гидразонной группы. Из исследования зависимости *i*(пред.) от высоты ртутного столба и измерения температурного коэф. *i*(пред.) сделан вывод о диффузионной природе почти всех волн. Отмечается падение *i*(пред.) Г во времени из-за гидролиза Г, особенно заметное в щел. среде. Наименьшая скорость гидролиза наблюдается у Г IV и Г V. Показана возможность применения полярографии Г для аналитич. целей. В. Майрановский

9Б599. Механизм полярографического восстановления котарнина. Györbiró K. Der Mechanismus der polarographischen Reduktion des Kotarnins. «Period. polytechn. Chem. Engng», 1960, **4**, № 1, 61—67 (нем.).— В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1960, № 24, 95867) исследовано полярографич. поведение котарнина (I). В 25—32%-ном этаноле или диоксане в кислой среде I дает одну четкую двухэлектронную волну (Вл) восстановления с $E_{1/2}$, не зависящим от pH; при переходе к нейтр. или щел. р-рам эта Вл разделяется на две Вл с равными высотами (их сумма равна высоте Вл I в кислой среде); $E_{1/2}$ первой из этих Вл совпадает с $E_{1/2}$ Вл в кислой среде и также не зависит от pH. Из этих данных и из логарифмич. графика Вл для каждой из двух Вл. в щел. среде найдено $n = 1$. Предполагается, что первая (более положительная) Вл обусловлена образованием радикала при присоединении к катиону I одного электрона; вторая Вл, для которой — $(\Delta E_{1/2}) \approx 0{,}6$ *в*, отвечает присоединению к полученному радикалу одного электрона и одного протона. В. Майрановский

См. также: Электроосаждение металлов 9Д50, 9К196—9К198. Коррозия 9Б410, 9Б411, 9Б439, 9И146, 9И148, 9Л208. Полярография 9Д22, 9Д72, 9Д90, 9Д105, 9Д141, 9Д165, 9Д175, 9Д179, 9И149, 9И154, 9И158. Хим. источники тока 9К169. Электропроводность 9Б397, 9Б541. Методика электрохим. измерений 9Д23. Электрохимия расплавов 9Б342

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

9Б600. Температурная зависимость поверхностного натяжения германия. Лазарев В. Б., Пугачевич П. П. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 1, 132—133.—Методом максим. давления в газовом пузырьке (Ar) пр

использовании двух спектрально-чистых графитовых капилляров с ножевым срезом, погруженных в расплав на одинаковую глубину, измерено σ Ge (с точностью до 1%) в интервале т-р 980—1225°. Измерение максим. давлений производилось с помощью магнитомембранного манометра. Результаты измерений представлены в виде таблицы и хорошо передаются ф-лой $\sigma = 621{,}4 - 0{,}261\ (t - 936)$, где 621,4 *дн/см* — величина σ при т-ре плавления Ge (936°), хорошо согласующаяся с теоретич. расчетами С. Н. Задумкина (РЖХим, 1957, № 23, 74074; 1959, № 23, 81113). С. Задумкин

9Б601. **Температурная зависимость поверхностного натяжения галлия.** Тимофеевичева О. А., Пугачевич П. П. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 4, 840—843.—Методом максим. давления в капле в вакууме на гравитационном приборе Пугачевича (РЖХим, 1959, № 20, 70886) измерено σ Ga (чистотой 99,9%) в интервале т-р 30—500°. Результаты представлены в виде таблицы и хорошо передаются ф-лой $\sigma = 706{,}6 - 0{,}000647\ (t - 29{,}78) - 0{,}0000965\ (t - 29{,}78)$, где 29,78° — т-ра плавления Ga. Нелинейную зависимость σ от т-ры авторы объясняют наличием поверхностноактивных примесей в Ga. Отмечается периодич. зависимость σ элементов от их порядкового номера. С. Задумкин

9Б602. **Поверхностное натяжение жидких сплавов Bi — U и Sn — Tl.** Herczynska E. Surface tension of diluted Bi — U and Sn — Tl alloys. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1960, **214**, № 5-6, 355—357 (англ.).—На гравитационном приборе Пугачевича (РЖХим, 1959, № 20, 70886) с наполнением Ar (во избежание образования окислов) измерено σ Bi и Sn и их сплавов с U и Tl (до ~0,2% вес. последних) в интервале 300—500° с точностью ±0,5 *дн/см*. Найдено, что U поверхностно активен в Sn и Bi. В сплаве Sn — Tl (до конц-ии ~0,1%) Tl активен, выше этой конц-ии — инактивен. По ур-нию Гиббса расчитана адсорбция в названных сплавах. С. Задумкин

9Б603. **Межфазная активность кислорода в системах жидкий металл — твердый окисел.** Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носонович А. А. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 6, 1186—1189 (рез. англ.).—Методом лежащей капли в атмосфере Ar при 1150° проведено измерение краевых углов смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии сплавов Cu с кислородом на подложках Al_2O_3 и MgO. В обеих системах Cu(O) — Al_2O_3 (1) и Cu(O) — MgO (2) обнаружено резкое увеличение смачиваемости при содержании кислорода ~3 ат.%. Кислород, являясь поверхностноактивным элементом на межфазной границе, увеличивает в то же время работу адгезии сплава к поверхности окисла. Рассчитано, что максимум полной адсорбции кислорода на межфазной границе в этих системах достигается примерно при 1 ат.% кислорода, причем полная адсорбция слагается из атомов расплава и атомов, химически связанных с поверхностью окисла. Высказано предположение, что местами поверхности окисла, где адсобируются ионы кислорода, являются узлы решетки окисла, занятые ионами металла, причем на один узел приходится один атом кислорода. С. Задумкин

9Б604. **Смачивание полиметил-метакрилата и полистирола водой и слюной.** Craig R. G., Berry G. C., Peyton F. A. Wetting of poly-(methyl methacrylate) and polystyrene by water and saliva. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 5, 541—543 (англ.).—Изучено смачивание водой и слюной полиметил-метакрилата (I) и полистирола (II). Методом отрыва кольца найдено, что σ слюны (при 25°) равно 53,4—57,0 *дн/см*. Краевые углы θ измерялись при натекании и оттекании капли. Для свежей слюны гистерезис смачивания на I и II достигал ~25°. После 48 час. θ изменялись (угол оттекания становился равным нулю), что объяснено адсорбцией поверхностями I и II некоторых компонентов слюны; гистерезис смачивания достигал 50—70°. Измерена сила *F* отрыва I и II от стеклянной пластинки при наличии между ними пленки воды или слюны. Значение *F* совпало с рассчитанным по ф-ле $F = 2\sigma S \cos\theta / d$, где *S* — площадь пленки, *d* — ее толщина, θ — краевой угол оттекания. С. Задумкин

9Б605. **Растекание жидкостей и твердых тел по поверхности воды.** Miida Seido, Matuura Ryohei. Spreading of liquid or solid on the surface of water. «Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.», 1960, **C3**, № 3, 119—126 (англ.).—Исследовано растекание бензольного р-ра дифенилтиокарбазона (I) по поверхности воды в присутствии металлич. и водородных ионов. 0,1%-ный р-р I не растекается по поверхности чистой воды, и после испарения бензола на поверхности образуются отдельные мелкие частицы I. Присутствие ионов Ag, Hg и Cu вызывает растекание р-ра I с образованием плотной немономолекулярной поверхностной пленки. Давление растекания при образовании таких пленок ~10 *дн/см*. Ионы Zn, Pb и Ni не дают этого эффекта. Добавление в-в, образующих монослои, вызывало образование смешанных пленок. Растекание твердых тел (аспирина, пирамидона, фенацетина и ментола) оценивалось качественно по интенсивности движения мелких твердых частиц этих в-в на поверхности воды. По кол-ву поверхностноактивной сыворотки, добавляемой к воде и вызывавшей прекращение бегания мелких частиц различных в-в, найдено, что интенсивность их движения симбатна с их поверхностной активностью. С. Задумкин

9Б606. **Капиллярный гистерезис при подъеме жидкости в капиллярах переменного сечения.** Кусаков М. М., Некрасов Д. Н. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1602—1609 (рез. англ.).—Подробное изложение ранее опубликованной работы авторов (РЖХим, 1958, № 23, 76839). Расширена эксперим. проверка метода. С. Задумкин

9Б607. **Нестационарные процессы на поверхности раздела полностью смешивающихся жидкостей.** Brückner R. Instationäre Grenzflächenvorgänge zwischen mischbaren Flüssigkeiten. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 16, 371—372 (нем.).—Описывается явление вращательного движения жидкости, наблюдаемое на поверхности раздела двух смешивающихся жидкостей (с разными поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2 и плотностями), если каплю одной из них (σ_2) нанести на поверхность другой (σ_1). Возникновение вихревого движения вызывается изменением во времени $\sigma_1(t)$, $\sigma_2(t)$ и $\sigma_{12}(t)$ в результате взаимного растворения жидкостей. Направление вращения зависит от знака производной $d\sigma_2/dt$. Установившаяся угловая скорость вихря определяется динамич. равновесием сил поверхностного и межфазного натяжений и сил вязкости и инерции. При положительном давлении растекания вихрь удаляется от места его зарождения (диоксан на нитробензоле). Приводятся фотоснимки вихрей. С. Задумкин

9Б608. **Нестационарные процессы на поверхности раздела ограниченно смешивающихся жидкостей.** Brückner R. Instationäre Grenzflächenvorgänge zwischen partiell mischbaren Lösungen. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 16, 372—373 (нем.).—В дополнение к предыдущей статье (см. реф. 9Б607) описано возникновение вихрей в разных точках капли при частичной взаимной растворимости жидкостей. Наложение вихрей в ряде случаев приводило к извержению жидкости с поверхности. Отмечается возможное влияние описанных процессов при выплавке силикатных стекол. С. Задумкин

9Б609. **Адсорбция на поверхности раздела масло — вода, и расчет электрических потенциалов в водной поверхностной фазе. II. Влияние размера ионов.** Haydon D. A., Taylor F. H. On adsorption at the

oil water interface and the calculation of electrical potentials in the aqueous surface phase. II. The effects of ionic size. «Philos. Trans. Roy. Soc. London», 1960, A253, № 1027, 255—275 (англ.).—Результаты предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1960, № 13, 51333), относящиеся к теории двойного электрич. слоя (ДЭС), усовершенствованы с учетом собственных размеров ионов, входящих в ДЭС. Получено ур-ние, аналогичное ур-нию Гуи для плоского диффузного слоя, с учетом размеров адсорбируемых ионов. Рассмотрено ур-ние, показывающее изменение электрич. потенциала с изменением расстояния от плоскости центров ионов, образующих поверхностный монослой. Выведено ур-ние состояния полностью ионизированного адсорбционного слоя. На основе полученных соотношений произведены расчеты электрич. потенциалов, изотерм адсорбции и кривых состояния для пленок алкилсульфатов Na и бромида додецилтриметиламмония, адсорбированных на границе петролейный эфир — вода. Полученные результаты показывают, что учет собственных размеров ионов в теории ДЭС значительно приближает теоретич. выводы к эксперим. данным. Обсуждены другие возможные поправки к теории ДЭС. А. Русанов

9Б610. **Флотация органических ионов.** Sebba F. Organic ion flotation. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4752, 736—737 (англ.).—В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1960, № 17, 68791) проведены опыты с разб. (0,01 *мг/л*) водн. р-рами красителей (Кр): индигосульфоната К, конго красного, метилового оранжевого, бромфенолового синего и фенолфталеина. После добавления к р-ру NH_4OH (при этом Кр становится анионактивным) через него барботируют воздух, приливая одновременно р-р лаурилпиридинхлорида в абс. спирт. При этом р-р обесцвечивается. Однако катионактивные Кр извлечь с помощью катионактивного коллектора (Кл) нельзя. Для этого следует слегка подкислить р-р (рН 5) и добавить в качестве Кл α-сульфолауриновую к-ту. Некоторые Кр, в составе которых имеются как анионактивные, так и катионактивные группы, можно извлечь либо анионактивным, либо катионактивным Кл (в зависимости от рН), однако для других требуется лишь один тип Кл. В качестве катионактивных Кл наиболее подходящими являются четвертичные алкилпроизводные аммония и длинноцепочечные амины, а в качестве анионактивных — α-сульфолауриновая к-та и ее калийная соль. И. Гуревич

9Б611. **Проницаемость монослоев для углекислого газа.** Blank M., Roughton F. J. W. The permeability of monolayers to carbon dioxide. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 12, 1832—1841 (англ.).—С помощью дифференциального манометра измерена проницаемость монослоев на поверхности раздела газ — вода по отношению к CO_2. Опыты производились при 18° и давлении CO_2 0,8 *атм* с различными 0,1 *M* буферными р-рами, покрытыми монослоями цетилового и октадецилового спиртов, стеариновой к-ты, гептадециламина, этилпальмитата, холестерина и альбумина бычьей сыворотки. Значения проницаемости варьируют в пределах $2 \cdot 10^{-3}$—10^{-2} *см/сек* и не зависят от состава абсорбирующего р-ра. Значения относительной проницаемости различных монослоев находятся в согласии с опытами других авторов для воды. Проницаемость монослоя, по-видимому, зависит от длины и строения углеводородной группы, а также от величины полярной группы. Резюме авторов

9Б612. **Теплота адсорбции водорода на некоторых типах ионных решеток.** Цхай В. А. «Уч. зап. Свердл. гос. пед. ин-та», 1959, вып. 17, 47—63.—См. РЖХим, 1960, № 18, 72705.

9Б613. **Хемосорбция водорода на окиси цинка. III. Влияние добавок посторонних ионов к окиси цинка.** Kubokawa Yutaka. Chemisorption of hydrogen on zinc oxide. III. The effect of additions of foreign ions to zinc oxide. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 936—940 (англ.).—Изучена скорость хемосорбции и десорбции, а также адсорбционное равновесие H_2 и CO на ZnO до и после введения небольших кол-в диссоциирующих на ионы окислов: Al_2O_3, Ga_2O_3 и Li_2O в интервале т-р 70—270°. Из полученных данных вычислены энергетич. характеристики хемосорбционного процесса. Энергии активации адсорбции (10—15 *ккал/моль*) и десорбции H_2 (10—33 *ккал/моль*), теплоты адсорбции H_2 (18 *ккал/моль*) и CO (10—12 *ккал/моль*) мало изменяются с введением ионов. На этом основании высказано предположение, что электронная структура ZnO при введении ионов практически не меняется, а изменение характера хемосорбции (в частности, увеличение доли прочносвязанного H_2), так же как увеличение активности ZnO — катализатора в отношении р-ции обмена водород — дейтерий, обусловлено изменениями гетерогенности поверхности ZnO после введения ионов. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 1Б658. А. Карнаухов

9Б614. **Исследование физической адсорбции воды на силикагеле с гидратированной поверхностью методом инфракрасной спектроскопии.** Киселев А. В., Лыгин В. И., «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 4, 403—410 (рез. англ.).—Исследованы ИК-спектры валентных и деформационных колебаний обычной и тяжелой воды, адсорбированной на исходном и дейтерированном силикагеле (СГ) при заполнении поверхности монослоем и в условиях капиллярной конденсации. Уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп СГ (3749 $см^{-1}$) и появление новых полос поглощения в более длинноволновой области объяснено образованием водородной связи между адсорбированными молекулами воды и OH-группами СГ. Сделан вывод, что OH-группы на поверхности полностью гидратированного СГ являются основными центрами адсорбции воды. Изменение спектра деформационных колебаний адсорбированных молекул воды подтверждает этот вывод. Указано на возможность использования спектральных характеристик адсорбированных в-в для статистич. расчетов их термодинамич. функций. А. Карнаухов

9Б615. **Теплота адсорбции аргона и криптона на дисульфиде молибдена. Разделение энтальпий на рациональные компоненты.** Cannon Peter. The heat of adsorption of argon and krypton on molybdenum disulfide — separation of enthalpies into rational components. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1285—1289 (англ.).—Молярные интегральные теплоты адсорбции Ar и Kr на свободной от окислов поверхности MoS_2 представлены в функции степени заполнения поверхности. Результаты измерений обсуждены на основе представлений о взаимодействиях: сорбат — сорбент и сорбат — сорбат. Величины взаимодействий могут быть рассчитаны из основных физ. свойств компонентов системы. Вычисление дисперсионных сил для системы газ — твердое тело выполнено с помощью выражения для дисперсионной константы, выведенного Лондоном. Опыты проведены при относительном давл. $4 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-3}$ для Ar и $4 \cdot 10^{-4}$—$4 \cdot 10^{-1}$ для Kr. В пленке Ar наблюдается переход газ — жидкость; в пленке Kr обнаружен максимум энергии межмолекулярного взаимодействия, равный половине теплоты сжижения Kr. Резюме авторов

9Б616. **Сорбция паров воды дегидратированным гипсом.** Razouk R. I., Salem A. Sh., Mikhail R. Sh. The sorption of water vapor on dehydrated gypsum. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 10, 1350—1355 (англ.).—С помощью пружинных весов сняты при 30° изотермы сорбции — десорбции паров воды гипсом, полностью или частично дегидратированным при 100—600°. Показано, что характер изотерм мало зависит от степени дегидратации. На изотермах имеется большой почти

горизонтальный участок вплоть до давления насыщ. пара. На этом участке процесс сорбции — десорбции полностью обратим, но если десорбцию начинать от насыщ. пара, наблюдается явно выраженный гистерезис. Для гипса, дегидратированного при т-рах ниже 400°, начальное быстрое поглощение паров соответствует образованию гемигидрата (I). Из него в насыщ. парах воды в течение нескольких дней образуется дегидрат (II). Дегидратация при т-ре выше 500° делает ангидрит не способным к образованию II, хотя образование I все же происходит. Сделан вывод, что превращение ангидрита в I является быстрым, а превращение I в II — медленным процессом, происходящим в присутствии насыщ. паров воды, и более зависящим от т-ры дегидратации. Абсорбционные ИК-спектры и рентгеновский анализ системы $CaSO_4 — H_2O$ подтверждают эту точку зрения. И. Гуревич

9Б617. Адсорбция ионов некоторых металлов на сахарном угле, труднорастворимых дисперсных солях и окислах. Зубович И. А., Витальская Н. М. «Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та», 1960, **5**, 27—32.—Путем адсорбции на $BaSO_4$, $PbSO_4$, силикагеле, $Al(OH)_3$ и сахарном угле из водн. р-ров $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoSO_4$, $NiCl_2$, $CuSO_4$ и $ZnCl_2$ приготовлен ряд ионно-металлич. катализаторов с содержанием ионов металлов от 0,0003 до 0,2% от веса носителя. Показано, что по адсорбционной активности носители можно расположить в следующий ряд: сахарный уголь $> Al(OH)_3 >$ $>$ силикагель $> BaSO_4 > PbSO_4$ и что адсорбция является полной и необратимой. И. Гуревич

9Б618. Адсорбция и изотопное разведение фосфатных ионов в соприкосновении с гидроокисями металлов и глинами. Blanchet R. Adsorption et dilution isotopique des ions phosphoriques au contact des hydroxydes métalliques et des argiles. «Ann. Inst. nat. rech. agron.», 1960, **A11**, № 1, 55—74 (франц.; рез. англ., нем., русск.).—Исследована адсорбция (Ад) ионов PO_4^{3-} в суспензиях $Al(OH)_3$ (**I**), $Fe(OH)_3$ (**II**), Ca-монтмориллонита (**III**) и Ca-каолинита (**IV**), возрастающая в порядке: **IV**, **III**, **II**, **I**. Кристаллич. гидроокись Fe (гетит) слабо адсорбирует PO_4^{3-}. Наряду с Ад при соприкосновении с **I** и **II** происходит осаждение фосфатов, особенно значительное для **I**. Изучение кинетики изотопного разведения показало, что подвижности адсорбированных ионов PO_4^{3-} имеют одинаковый порядок величины для всех исследованных адсорбентов. Ионы PO_4^{3-}, удерживаемые обменными Ca-ионами, более подвижны, чем удерживаемые атомами Al глин, а также **I** и **II**. Изотопное разведение адсорбированных ионов PO_4^{3-} может рассматриваться как процесс диффузии, скорость которого не зависит от активности PO_4^{3-} в р-ре, но зависит от т-ры, хотя энергия активации невелика. Г. Васильев

9Б619. Диффузия при адсорбции на границе твердой и жидкой фаз. Хо Й., Фукуда Й. «Токё дайгаку сэйсан гидзюцу кэнкюсе хококу, Rept Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo», 1960, **9**, № 4, pp. 146—199, ill. (японск.; рез. англ.).—На основании эксперим. изучения систем активированный уголь — J_2 в р-ре KJ и активированный уголь — водн. р-р метиленового голубого, а также ряда литературных данных обсужден механизм адсорбции (Ад) и диффузии (Д) на границе жидкость — твердое тело. С целью выделения чисто кинетич. данных по Ад и Д исследована зависимость величины Ад от формы и величины зерен угля, времени контакта угля с р-ром, интенсивности перемешивания, начальной конц-ии р-ра, соотношения масс р-ра и адсорбента, способа прибавления угля к р-ру (одновременное или постепенное прибавление), формы сосуда и других факторов. Обсуждена зависимость коэф. переноса от величины Ад. Показано, что кинетика Ад не может контролироваться наружной Д в-ва к частицам адсорбента. Наряду с внешней Д обсуждена Д внутрь частиц адсорбента при предположении, что частицы имеют сферич. или цилиндрич. форму. Отмечена роль поверхностной двумерной Д в процессах Ад. А. Русанов

9Б620. Микропористые вещества. Boer J. H. de. Microporous substances. «Svensk kem. tidskr.», 1960, **72**, № 9, 587—600 (англ.).—Пористые в-ва с размером пор < 500А классифицируются как микропористые в-ва. Приводятся способы получения этих в-в; обсуждены методы определения их характеристич. свойств, таких как уд. поверхность, объем пор, плотность по гелию, средний радиус пор, распределение пор по радиусу, форма капилляров. Сделаны замечания о зависимости между размером пор микропористых в-в и их применением в различных областях. Резюме автора

9Б621. Состояние поверхности порошка вольфрама. 1. Упрощенная методика определения удельной поверхности металлических порошков с помощью газовой адсорбции. 2. Удельная поверхность порошка вольфрама. Takayanagi Shigetoshi. «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals», 1960, **24**, № 2, 74—78; № 3, 142—146 (японск.; рез. англ.).—*1.* Предложена упрощенная модификация метода БЭТ для определения уд. поверхности S металлич. порошков: в качестве адсорбата используется CO_2, и определение изотермы адсорбции производится по трем точкам; кроме того, введены другие упрощения. Для порошков W и Mo этот метод дает такие же результаты, как и при применении N_2. Для измерения S какого-либо образца достаточно 1,5 часа; ошибка при этом не превышает 2%.

2. Изложенным методом исследована поверхность порошка W, восстановленного водородом. Поверхность частиц чистого порошка W гладкая, поверхность же частиц W с добавками-активаторами шероховата и покрыта слоем щел. компонентов активатора. Заметное влияние на S оказывает промывание порошка чистой водой или разб. р-рами к-т и щелочей. Окисление или восстановление порошка также приводит к изменению S. На воздухе при комнатной т-ре порошок W окисляется. Резюме автора

9Б622. К теории корпускулярной структуры адсорбентов. II. Полимолекулярная адсорбция в пористых адсорбентах. Карнаухов А. П., Киселев А. В. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 10, 2146—2155 (рез. англ.).—Теоретически рассмотрено влияние геометрич. факторов (формы и размеров пор) на чисто адсорбционный процесс (без капиллярной конденсации) на примере модели пористой системы, образованной касающимися сферич. частицами. Рассчитано изменение поверхности S' адсорбционной пленки N_2, а также изотермы адсорбции пара N_2 для систем из сферич. частиц кремнезема радиусом 50, 100 и 200 А, упакованных с числами касаний $n = 0,2,3,4,6,8$ и 12. Показано, что для любых размеров частиц при $n = 0,2,3$ в ходе адсорбционного процесса S' всегда возрастает, для более плотных упаковок — уменьшается. Особенно резко S' изменяется для систем с малыми размерами частиц, что приводит в этих случаях к ошибкам при вычислении уд. поверхности частиц по БЭТ. Сделан вывод, что форма изотермы полимолекулярной адсорбции определяется не только природой системы адсорбент — адсорбат, но и чисто геометрич. характеристиками данного пористого тела. Количественно рассмотрен эффект ультрапористости при адсорбции молекул сферич. формы на адсорбентах глобулярной структуры. Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 19, 63923. А. Карнаухов

9Б623. Адсорбционное равновесие. IV. Исследование свойств активного угля методом адсорбции из газообразной фазы. Hodek J., Juliš J. Adsorptionsgleichgewichte. IV. Studium der Eigenschaften von Aktivkohle nach dem Verfahren der Adsorption aus der Gasphase. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**,

№ 6, 1545—1551 (нем.; рез. русск.).—Измерены изотермы адсорбции CO_2 при —79° на нескольких видах активного угля (АУ) различного происхождения (чехословацкий и голландский технический АУ и пыль из генераторов Винклера). Определен ряд параметров: тип структуры АУ, соответствующие константы, предельный объем адсорбционного пространства (методом Дубинина) и величина уд. поверхности (по Джойнеру, Вейнбергеру и Монтгомери (ДжВМ) и методом Грегга). Лучшим оказался метод Дубинина, метод ДжВМ имеет значение для исследования АУ 2-го структурного типа, тогда как метод Грегга оказался непригодным. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 19, 67415. I. Frič

9Б624. **Электронномикроскопическое исследование пористой структуры активных углей при помощи метода реплик.** Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 11, 1955—1961.—При помощи двуступенчатого метода реплик проведено электронномикроскопич. исследование пористой структуры некоторых образцов активных углей. Метод позволил установить наличие в углях переходных пор и макропор в виде шаровидных полостей. Обсуждается возможный механизм образования переходных пор в активных углях и характер их связи между собой. Резюме авторов

96625. **Об участии внутренней поверхности пор при окислении и горении ископаемых углей.** Яворский И. А. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 9, 72—81.—Показано, что для пористых материалов типа ископаемых углей общая поверхность всегда больше реагирующей. При этом абсолютная величина последней зависит от длины свободного пути и величины молекул реагирующих газов. Предложена типовая схема изменения реагирующей поверхности ископаемых углей в процессе повышения их т-ры с учетом влияния летучих в-в и адсорбционных процессов. Дано общее математич. выражение скорости изменения веса угольного в-ва при окислении и горении с учетом адсорбционных процессов и термич. разложения и его решение в общем виде. Резюме автора

9Б626. **Адсорбционные свойства карбонизированных растительных отходов. I. Адсорбция некоторых паров карбонизированными рисовыми стеблями и шелухой.** Razouk B. I., El-Inany G. A., Fahim R. B., Mikhail R. Sh. The adsorptive properties of carbonised agricultural wastes. I. Adsorption of some vapours on carbonised rice husks and rice stalks. «J. Chem. U.A.R.», 1960, 3, № 1, 11—22 (англ.; рез. араб.).—При 35° сняты изотермы адсорбции (Ад)CH_3OH, циклогексана и CCl_4 углями, полученными карбонизацией рисовой шелухи и стеблей при 400—1200° в течение 3 час. с последующей дегазацией в течение 3 час. при 300°. Показано, что на Ад CH_3OH изменение т-ры карбонизации в интервале 400—600° влияет незначительно, но последующее повышение т-ры ведет к заметному уменьшению Ад. Циклогексан и CCl_4 адсорбируются хуже CH_3OH, причем с повышением т-ры карбонизации Ад возрастает. И. Гуревич

9Б627. **Теория динамики ионообменной сорбции и хроматографии. Сообщение I. Равновесная динамика ионообменной сорбции.** Рачинский В. В. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», 1960, № 5, 184—193 (рез. англ.).—На основе развитой ранее (РЖХим, 1960, № 9, 34217; № 15, 60767; № 20, 80449) общей теории динамики сорбции и хроматографии разработана теория равновесной динамики ионообменной сорбции и хроматографии: проанализированы условия образования первичных ионообменных хроматограмм, и даны ур-ния для расчета скорости движения границ хроматографич. зон и распределения ионов в зонах; проанализированы условия разделения ионов способом промывания, и даны, в частности, ф-лы для расчета скорости движения зон при промывании первичной хроматограммы р-ром иона-макрокомпонента; указаны условия разделения ионов методом вытеснительной хроматографии; даны ф-лы для расчета скорости движения и ширины зон вытеснительной хроматограммы ионов. Резюме автора

9Б628. **Математическая модель газо-жидкостной распределительной хроматографии.** Funk J. E., Houghton G. A mathematical model for gas-liquid partition chromatography. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4748, 389—391 (англ.).—Модель соединяет в себе преимущества ранее предложенных моделей и дополнительно учитывает влияние нелинейности изотерм сорбции и перепада давления в колонке. Чтобы не пользоваться произвольными общими коэф. массопередачи, сопротивление массопередаче разделяют на 2 части, соответствующие газовой и жидкой пленкам. Даны численное и аналитич. решения дифференциальных ур-ний, описывающих диффузию в газовой фазе, нелинейное соотношение равновесия между фазами и мол. диффузию в жидкой фазе. Из найденных решений вытекает, что «кажущееся» время удерживания пропорционально объему неподвижной фазы и длине колонки и обратно пропорционально давлению пара растворенного в-ва и скорости потока газа-носителя; при постоянной скорости оно не зависит от абс. величины давления. Б. Анваер

9Б629. **«Реакционная» газовая хроматография смеси.** Drawert F., Felgenhauer R., Kupfer G. Reaktions-Gaschromatographie. «Angew. Chem.», 1960, **72**, № 16, 555—559, 1, 11 (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—Для облегчения разделения сложных смесей компоненты иногда предварительно превращают посредством хим. р-ций в другие в-ва. Авторы называют такого рода методы «реакционной газовой хроматографией». Разработанная для этой цели установка содержит, наряду с обычными хроматографич. колонками и детектором, дополнительную колонку (реактор) для проведения хим. р-ций, которая помещается на наружной стенке термостата. Рассмотрены методы анализа спиртов $C_1 - C_{10}$ посредством превращения их в эфиры азотистой к-ты (с применением реактора, содержащего $NaNO_2$), в олефины (с применением H_3PO_4) и в парафины (при применении H_2 в качестве газа-носителя и никеля Ранея для восстановления). Получаемые в-ва разделяют на хроматографич. колонках, содержащих динонилфталат и силиконовую смазку в качестве неподвижных фаз. Б. Анваер

9Б630. **Исследование скорости протекания растворителя через хроматографические колонки. VIII. Влияние смесей жидкостей на значение константы протекания $Vh\eta/td$.** Gupta D. R., Bhattacharya Abani K. Studies on the velocity of flow of liquids through adsorbent columns. VIII. The influence of liquid mixtures on the value of the flow constant $Vh\eta/td$. «Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. chim.», 1960, 8, № 4, 177—180 (англ.; рез. русск.).—Показано, что величина $Vh\eta/td$ (h — высота адсорбента, V — объем, d — плотность, η — вязкость протекающей жидкости) остается постоянной не только для данного ряда жидкостей-гомологов, но и для их смесей при прочих постоянных условиях (сечение колонки, разность давлений и т. д.), хотя имеет разную величину для различных гомологич. рядов. На основании этого делается вывод, что скорость прохождения р-рителя через сорбент зависит, кроме гидродинамич. условий (высоты и зернения сорбента, разности давлений и т. д.), еще и от функциональных групп молекул жидкости из-за их взаимодействия с сорбентом. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 9, 25318. Л. Дмитренко

9Б631. **Исследование обмена ионов разной валентности на набухающих ионитах и применение найденных закономерностей для определения величины α ряда ионов в растворе.** Трофимов А. М., Степанова Л. Н. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 22, 70—7

(рез. англ.).—Исследованы закономерности обмена ионов различной валентности на набухающих ионитах. Эксперим. исследование выполнено радиохим. методом. Установлена зависимость коэф. распределения ионов микрокомпонента в р-ре от уд. емкости смолы и ее уд. объема в набухшем состоянии. Предложен метод определения величины заряда ионов радиоэлемента в р-ре, основанный на применении ионообменной смолы с различным набуханием. Метод применен к определению величины заряда ионов радиоциркония в азотнокислых р-рах и его изменения в зависимости от конц-ии HNO_3, а также к определению величины заряда многоядерных комплексных ионов рутения.

Резюме авторов

9Б632. **Изучение амфотерных ионообменных смол.** Lumbroso Roger. Contribution à l'étude des résines amphotères échangeuses d'ions. «J. rech. Centre nat. rech. scient.», 1960, № 50, 33—53 (франц.).—Амфотерные ионообменные смолы, имеющие определенную структуру и содержащие кислотные и основные группы в строго определенных положениях, приготовлялись сополимеризацией и сополиконденсацией х. ч. мономеров с известным строением. Фенолформальдегидные смолы (ФС) получались сополиконденсацией диметилол-*n*-крезола и *o*-оксибензилового спирта с различными фенолами, содержащими ионогенные группы в пара-положении. Исследована методика определения содержания активных групп в трехмерной структуре ФС (потенциометрич. и кондуктометрич. методы, определение обменной емкости с помощью комплексообразования). Попытка применить ФС к деионизации природных вод и к разделению Co и Ni не дала положительных результатов. Изучение получения амфотерных полистирольных смол сополимеризацией *n*-сульфометилстирола и *n*-аминостирола со стиролом и дивинилбензолом не привело к приготовлению строго определенных в хим. отношении сополимеров. По мнению автора, для ионного обмена не обязательно наличие трехмерной структуры; достаточно, чтобы макромолекулы отличались нерастворимостью.

Г. Васильев

9Б633. **Изучение анионного обмена. XXXI. Адсорбция Zn(2+) и Ga(3+) из растворов HCl в интервале температур 25—150°.** Kraus Kurt A., Raridon Richard J. Anion exchange studies. XXXI. Adsorption of Zn(II) and Ga(III) from HCl solutions in the temperature range 25 to 150°. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3271—3276 (англ.).—Измерены коэф. распределения Zn(2+) и Ga(3+) между Cl-формой анионита Дауэкс-1X10 и р-рами HCl (0,02—8 *M*) при т-рах 25, 70, 115 и 150°. Отмечено значительное уменьшение адсорбируемости отрицательно заряженных комплексов Zn и Ga с возрастанием т-ры. Значение ΔH (изменение энтальпии при ионообменной сорбции, экстраполированное к нулевой конц-ии HCl) для $GaCl_4^-$ составило 14 *ккал*. Показано, что степень комплексообразования Zn(2+) и Ga(3+) при постоянной конц-ии Cl-ионов быстро повышается с ростом т-ры. На основании оценок среднего теплового эффекта р-ций комплексообразования сделано заключение об изменении констант стабильности комплексов Zn и Ga с ростом т-ры в направлении преобладания незаряженных или слабозаряженных комплексов. Сообщение 29 см. РЖХим, 1960, № 19, 76727.

Г. Елькин

9Б634. **Влияние некоторых факторов на сорбцию комплексного иона $(IrCl_6)^{2-}$ анионитами в статических условиях.** Коробкин А. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 5, 99—104.—Изучено влияние продолжительности контакта, т-ры, конц-ии извлекаемого металла и свободной соляной к-ты на сорбцию иридия в статических условиях из чистых р-ров H_2IrCl_6 анионитами ЭДЭ-10П и АН-2Ф. Установлено, что в процессе сорбции Ir из чистых р-ров при определенных условиях проходят глубокие окислительно-восстановительные процессы, в результате которых наблюдаются, с одной стороны, частичная деструкция ионитов, с другой — частичное восстановление Ir до трехвалентного состояния. Опыты показали высокую сорбционную способность смолы ЭДЭ-10П и несколько меньшую — смолы АН-2Ф по сорбции Ir из чистых р-ров H_2IrCl_6. Опытами по изучению влияния т-ры на сорбцию Ir ионитами подтверждена возможность отделения этого металла, после предварительного его перевода в трехвалентное состояние, от суммы платины и палладия с помощью ионообменных смол. Это хорошо видно при сравнении данных настоящей работы с данными работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1959, № 19, 67434; № 15, 52824).

Резюме автора

9Б635. **Избирательная проницаемость катионообменных мембран по отношению к катионам.** Yamabe Takeo, Tanaka Yonekichi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 8, 1342—1343, A74 (японск.; рез. англ.).—Изучен процесс электродиализа в ячейке, разделенной гетерогенными сильнокислотными катионообменными и сильноосновными анионообменными мембранами (Мб) на 7 отделений. Плотность тока поддерживали постоянной (2 *а/дм*^{2}). Исследованы как двухкатионные (Na — Ca, Na — Mg, Ca — Mg и NH_4^+ — Mg), так и трехкатионные системы (Ca^{2+}—Mg^{2+}—M^+, где $M^+ = H^+$, K^+, NH_4^+ или Na^+). Исходная конц-ия каждого из ионов 0,05 н., кроме Na^+, для которого она была 0,5 н. Показано, что при 2—4-час. электродиализе указанные ионы располагаются в ряд в порядке уменьшения избирательной проницаемости катионообменных Мб по отношению к ним: $H^+ > K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$. Избирательность Мб возрастает с разбавлением р-ра. В трехкатионных системах Mg^{2+} и Ca^{2+} переносятся совместно.

Г. Е.

См. также: Адсорбция 9Б295, 9Б296, 9Б297, 9Б478, 9Б495, 9Б497, 9Б571, 9Г114, 9Д10, 9С35, 9И76, 9К4, 9К117, 9К149, 9К166, 9М7, 9М296, 9С9, 9С177. Поверхностное натяжение, смачивание, монослои 9Р11, 9Р19, 9Р38, 9Р77. Исследование поверхностей 9Б475, 9Б491. Хроматография 9Б265, 9Б467, 9В5, 9В41, 9Д11—9Д15, 9Д53, 9Д60, 9Д81, 9Д162, 9Д163, 9Д170, 9Д172, 9Д173, 9Д180, 9Д181, 9Д185, 9Д192, 9Д195, 9Е39—9Е41, 9Е46, 9Л5, 9Л299, 9П300, 9Л323, 9Н106, 9П304, 9С31, 9С40, 9С45—9С47, 9С103, 9С108. Электрофорез 9Д20, 9С24, 9С32—9С34, 9С62, 9С80, 9С105, 9С160. Ионный обмен 9Б298, 9Б299, 9В22, 9Д17—9Д19, 9Д43, 9Д44, 9Д51, 9Д52, 9Д54, 9Д55, 9Д141, 9Д186, 9К29, 9К74, 9К203, 9С30, 9С139

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор ***Н. А. Фукс***

9Б636. **Получение золя йодида серебра с помощью ионообменной смолы.** Van der Wee P. Preparation of silver iodide sol by ion-exchange resin. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4751, 655—656 (англ.).—Золь AgJ, полученный по р-ции $AgNO_3 + 2KJ = AgJ\,J^-/K^+ + KNO_3$, необходимо очистить от KNO_3. Вместо трудоемкого электродиализа автор предлагает использовать для очистки ионообменную смолу, предварительно подвергнутую экстрагированию в аппарате Сокслета в течение 24 час. Такая обработка исключает загрязнение золя органич. примесями. Из приведенного примера следует, что метод обеспечивает 80%-ный выход золя с электропроводностью $\leqslant 2-3 \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$.

И. Гуревич

9Б637. **Уменьшение размеров частиц глинистых минералов при замерзании и таянии.** McDowall I. C. Particle size reduction of clay minerals by freezing and thawing. «N. Z. J. Geol. and Geophys.», 1960, 3, № 3,

337—343 (англ.).—Путем многократного замораживания и оттаивания изучено влияние этих процессов на уменьшение размеров частиц тонких порошков каолинита, галлоизита и др. минералов. Показано, что замораживание понижает размер частиц по-разному в зависимости от структуры и морфологии минерала. Если связи между основными плоскостями компонентов минерала прочны, то уменьшение размеров частиц при замораживании невелико; при слабых связях лед, образованный водой, находящейся между основными плоскостями, вызывает быстрое дробление. Высказано предположение, что замерзание является основным процессом образования тонких осадков в условиях холодного климата. И. Гуревич

9Б638. **Течение вязкопластичной дисперсной системы на вращающемся диске.** Гуткин А. М. «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 5, 573—575 (рез. англ.).—Найдено распределение скоростей в вязкопластич. дисперсной системе, находящейся на вращающемся диске. Установлена связь между расходом, скоростью вращения и вязкопластичными параметрами среды.
Резюме автора

9Б639. **Моделирование реологических процессов в твердых телах с поляризационно-оптическим исследованием напряжений.** Гзовский М. В., Осокина Д. Н. «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 5, 560—568 (рез. англ.).—Излагаются принципы моделирования процессов деформации и разрушения горных пород, протекающих в объектах больших размеров в течение длительных периодов времени. Получены условия, которым должны удовлетворять величины оптич. активности эквивалентного материала по напряжениям сдвига, при которых возможно исследование напряженного состояния поляризационно-оптич. методом. У. Андрес

9Б640. **Соотношение вязкость — концентрация и текучесть — концентрация для сферических частиц в ньютоновских жидкостях.** Ford T. F. Viscosity-concentration and fluidity-concentration relationships for suspensions of spherical particles in newtonian liquids. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1168—1174. Discuss. 1174 (англ.).—Приводится обзор теоретич. и эксперим. исследований по вязкости бесструктурных суспензий, причем исходя из Бингамова определения текучести Ф автор представляет ф-лы, связывающие вязкость суспензий с конц-ией $\eta/\eta_0 = f(c)$ (1) в виде $\Phi/\Phi_0 = \varphi(c)$ (2). Отмечается, что график зависимости (2) сохраняет линейность в значительно бо́льшем диапазоне, чем (1). η/η_0 с увеличением конц-ии изменяется от 0 до ∞, Φ/Φ_0 лежит в пределах от 0 до 1. Приводятся данные многочисленных опытов по определению вязкости суспензий сферич. частиц и эмульсий в зависимости от конц-ии, выраженные через Ф.
У. Андрес

9Б641. **Взаимодействие двух параллельных пластин в бинарном ассиметричном электролите. I. Одновалентный коагулирующий ион.** Levine S., Bell G. M. Interaction of two parallel plates in a binary asymmetrical electrolyte. I. Univalent coagulating ion. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 8, 1346—1362 (англ.).— На основе теории устойчивости Дерягина — Фервея — Овербека выведены ур-ния для расчета взаимодействия между двумя параллельными заряженными пластинчатыми частицами в р-ре $1 - m$-валентного электролита с одновалентным коагулирующим ионом. Рассмотрено перекрывание двух диффузных слоев для случая, когда поверхностный потенциал ψ не зависит от расстояния между пластинами и от конц-ии электролита (при постоянной малой конц-ии потенциалопределяющих ионов). Рассмотрена также модель Штерна при отсутствии специфич. адсорбции и с учетом потенциала, обусловленного ориентацией молекул р-рителя. Расчет, проведенный для порога коагуляции (полная энергия взаимодействия равна нулю) показывает, что с увеличением валентности m побочного иона крит. конц-ия коагулирующего иона C_k возрастает, но в меньшей степени, чем этого требует правило коэф. активности Оствальда. Для модели Штерна расчет дает еще меньший рост, а при некоторых значениях ψ — даже уменьшение C_k (в частности, для 1—2-электролита). Д. Фридрихсберг

9Б642. **Процесс коагуляции гидрозоля гидроокиси алюминия под влиянием электролитов в свете уравнения Кумара и Бхаттачарна.** Marciniak-Fabianowa Agnieszka, Wójciak Wacław. Proces koagulacji hydrozolu wodorotlenku glinowego pod wpływem elektrolitów w świetle równania Ram Kumar i Bhattacharya. «Prace Komis. mat.-przyrodn. Poznań. towarz. przyjaciół nauk», 1960, **7**, № 10, 53—63 (польск.; рез. англ.).—Показано, что ур-ние Кумара и Бхаттачарна (РЖХим, 1956, № 17, 54136; 1957, № 1, 627; № 2, 4051; 1959, № 6, 18730) может применяться для исследования процесса свободной коагуляции вышеназванного гидрозоля.
Резюме автора

9Б643. **Диспергирующее действие и адсорбция ионных поверхностноактивных веществ.** Тамаки К. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, **9**, № 8, 426—428 (японск.; рез. англ.).—Изучена адсорбция (Ад) и диспергирующее действие (ДД) на сажу р-ров додецилсульфата Na (I), хлорида додециламмония (II), додецилпиридинбромида и хлорида додецилтриметиламмония. Обнаружено, что между ДД и Ад этих в-в не существует обязательной связи. При малых конц-иях II не обладает ДД, но адсорбируется в бо́льшей мере, чем I. ДД I и II резко возрастает с конц-ией до достижения насыщения Ад. В области насыщения Ад наблюдалось образование стойких суспензий, обусловленное ориентацией адсорбированных ионов на поверхности твердых частиц. При высоких конц-иях катион- и анионактивных в-в их ДД понижается. А. Русанов

9Б644. **Равновесие в коллоидном растворе канифоли.** Харин С. Е., Бурлак Т. А. «Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти», 1959, 9, № 2, 127—133.—Установлено, что в колл. р-ре канифоли в присутствии осадка дисперсной фазы колл. частицы имеют вполне определенный радиус. Термодинамич. рассмотрение этого наблюдения приводит к мысли о существовании колл. растворимости. Величина колл. частиц, в условиях нашего опыта, почти не зависит от конц-ии молекулярнорастворимой части канифоли, и зависит от конц-ии коллоиднорастворимой части. При повышении т-ры устойчивых золей, а затем при охлаждении до исходной т-ры радиус частиц уменьшается, а затем увеличивается до первоначальной величины. Повышение т-ры золей от 20 до 40° в присутствии осадка не изменяет радиуса частиц. Резюме авторов

9Б645. **Исследование структурно-механических свойств желатины.** Леви С. М. «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 5, 599—605 (рез. англ.).—В зависимости от конц-ии и т-ры р-ры желатины (I) могут быть ньютоновскими жидкостями или упруговязкими телами. Образование структуры при охлаждении р-ров I требует определенного времени, в течение которого р-ры обладают только вязкостью. С момента возникновения структуры геля в р-рах I наблюдается непрерывный тиксотропный рост вязкости и напряжения сдвига, в результате чего р-р теряет свою текучесть и превращается в гель. Во время этого перехода происходят существенные изменения структуры р-ра, состоящие в скачкообразном росте напряжения сдвига и модуля упругости.
Резюме автора

9Б646. **Зависимость процесса синерезиса кремнегеля от условий его получения.** Проскуряков Г. Ф. «Тр. Свердл. с.-х. ин-та», 1960, 7, 385—388.—Конц-ия кремнекислоты (I) в р-ре оказывает на скорость синерезиса меньшее влияние, чем на процесс образования кремнегеля. Кол-ва I, остающиеся в р-ре, зависят от кол-ва образующегося геля, от конц-ии

ной к-ты и от исходной конц-ии **I**. Наиболее полное выделение больших кол-в I (отвечающих 0,5—0,6 *г* SiO_2) достигается в р-рах 0,13 *М* I и 17 н. серной к-ты при т-ре 100° и длительности выделения 45 мин. Кол-во I, остающееся в р-ре, при этих условиях составляет 0,3% общего содержания. Резюме автора

9Б647. Новый метод определения коэффициента фильтрации жидкости и скорости капиллярной пропитки в порошкообразных телах. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Лопатина А. М. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 10, 66—68 (рез. англ.).—Предложен способ для измерения коэф. фильтрации жидкости (*K*) в начальной стадии пропитки, когда скорость фильтрации еще не заторможена сопротивлением поглощающей среды. При этом исключается возможность захвата воздушных пузырьков между частицами порошка, что замедляет пропитку. Эксперим. данные, полученные с помощью прибора для определения *K*, хорошо согласуются с теоретическими, подсчитанными по ф-ле Кармана. Это дает возможность рекомендовать прибор для быстрого измерения *K* в порошкообразных и пористых телах. Резюме авторов

9Б648. Определение размеров облачных капелек при помощи пленки колларгола. Godard Serge. Mesure des gouttelettes de nuage avec un film de collargol. «Bull. Observ. Puy-re-Dôme», 1960, № 2, 41—46 (франц.; рез. англ.).—Для определения размеров капелек тумана или облака используются пленки из р-ра колларгола, наносимые на предметные стекла или на пластинки из ацетата целлюлозы. Осевшие капли образуют на пленке круглые отпечатки, число и размеры которых определяются микроскопированием. Путем киносъемки капель, падающих на пленку колларгола, получена зависимость $d = KD$, где d — диаметр капли, D — диаметр отпечатка, $K = 0{,}34 \pm 0{,}03$ в диапазоне d от 15 до 60 μ. Метод позволяет обнаруживать капли с $d \geqslant 0{,}5$ μ. В. Дунский

См. также раздел Химия высокомолекулярных соединений **и рефераты:** Гели 9Г31. Коллоиды 9Г96. Аэрозоли 9Г107, 9Е37, 9И325, 9И354 (Флотация 9К63). Эмульсии 9М356

В. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

9В1. Некоторые свойства цезия. Granet Irving. Some selected properties of cesium. «J. Amer. Soc. Naval Engrs», 1960, 72, № 2, 319—323 (англ.).—В связи с возможностью использования Cs в качестве ракетного топлива дан обзор его важнейших физ.-хим. свойств. Библ. 14 назв. В. Росоловский

9В2. Получение бора электролизом расплавленных солей. Nies Nelson P. Preparation of boron by fused salt electrolysis. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 10, 817—820 (англ.).—Изучено получение элементарного B электролизом расплава смеси солей с B_2O_3. Электролиз проводился в графитовом тигле, служившем анодом, с катодом из стали или железа Армко при напряжении 4—5 *в* и т-ре 800—900°. В качестве флюсов для B_2O_3 использовались смеси KCl, KF и K_2O в различных отношениях, а также NaCl, NaF и MgF_2. Лучшие результаты (выход по току до 67%, содержание B в продукте до 87%) получены при электролизе смеси 44% KCl, 33% KF и 23% B_2O_3. Барботирование HCl-газа через электролизную ванну для предотвращения образования щелочи повышает чистоту продукта до 96%. В. Росоловский

9В3. Образование йодидов тантала и йодидный тантал. Чижиков Д. М., Рабинович Б. Н. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 2, 368—370.—Взаимодействие Ta с J_2 изучено термографически путем записи кривой нагревания стехиометрич. смеси компонентов в запаянной эвакуированной кварцевой ампуле. Экзотермич. р-ция начинается при 370—400° и заканчивается при 535—550°. Образующееся соединение состава $TaJ_{2,8-3,0}$ претерпевает эндотермич. превращение при 620°. Нить йодидного тантала, полученная на W-керне, состоит из ориентированных в одну сторону кристаллов; на Ta-керне осадок состоит из мелких разно ориентированных кристаллов. Полученный в результате диссоциации йодидов на раскаленной Ta-нити тантал почти не содержит газовых и металлич. примесей и имеет микротвердость 130—150 *кГ/мм²*. В. Росоловский

9В4. Разделение гафния и циркония экстракцией трибутилфосфатом. Patzek T. Rozdział hafnu od cyrkonu metodą ekstrackji fosforanem trójbutylowym. «Prace inst. hutn.», 1960, 12, № 2, 93—100 (польск.; рез. русск., англ.).—Методом экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых р-ров в многоступенчатой батарее из смесителей и отстойников получена окись циркония, содержащая 0,01—0,04% HfO_2. Обсуждены вопросы подбора циркулирующего р-рителя и возможной интенсификации процесса. А. Немодрук

9В5. Получение циркония с малым содержанием гафния методом ионообменной хроматографии. Krynicki J. Otrzymywanie cyrkonu o małej zawartości hafnu metoda chromatografii jonowymiennej. «Prace inst. hutn.», 1960, 12, № 2, 101—106 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследовано разделение Zr и Hf в сернокислых р-рах методом ионообменной хроматографии с применением вофатита-F в качестве ионообменника. Установлено, что ион ZrO^{2+} легче, чем HfO_2^{2+} образует анионные комплексы с ионами SO_4^{2-}, вследствие чего проходит через ионообменную колонку, заполненную смолой в H-форме, тогда как Hf адсорбируется в виде ионов HfO^{2+}. При отделении Zr от Hf методом фронтальной хроматографии конц-ия H_2SO_4 0,8—1,0 н. является оптимальной. Отделение Zr от Hf тем полнее, чем меньше их конц-ия в исходном р-ре и чем меньше скорость его прохождения через колонку. При вытекании р-ра (с конц-ией Zr ~1,0 *г/л*) из колонки со скоростью 0,3 *мл/час* на 1 *г* смолы содержание Hf (по отношению к Zr) в элюате уменьшается от 1 до 0,4%. Трехкратное хроматографирование позволяет снизить содержание Hf до 0,15%. А. Немодрук

9В6. Вода. Мурата Хироси. «Кагаку то когё, Sci. and Ind.», 1960, 34, № 3, 103—107 (японск.)

9В7. Новый гексаборан. Gibbins S. G., Shapiro I. A new hexaborane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2968—2969 (англ.).—В продуктах, получающихся при электрич. разряде в B_2H_6, масс-спектрометрич. методом обнаружен, помимо B_6H_{10}, новый гексаборан, предположительно B_6H_{12} (I), менее устойчивый, чем B_6H_{10}, и разрушающийся при термич. обработке. Наличие I может быть причиной расхождений при определении давления пара B_6H_{10}. Существование I доказано наличием пиков при $m/e = 78$ и 77. Не исключено, однако, что I содержит 14 атомов H. В масс-спектре I ионы $B_6H_{10}^+$ и $B_6H_8^+$ представлены в большей мере, чем в спектре B_6H_{10}. Ионы $B_5H_{11}^+$ и $B_5H_{10}^+$ в спектре I, как и в спектре B_6H_{10}, не обнаружены. М. Дяткина

9В8. Образование триэтаноламинбората в водном растворе. Lucchesi C. A., DeFord D. D. Formation

of triethanolamine borate in aqueous solution. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 3-4, 290 (англ.).—В водн. р-ре триэтиланоламин (I) образует с борной к-той (II) внутрикомплексное соединение со структурой «триптиха». Для определения равновесной конц-ии этого комплекса производилось титрование HCl смеси эквимолярных кол-в 0,05 *M* р-ров I и II сразу после составления смеси и через несколько часов. Разница в результатах титрования показала, что в водн. р-ре 19% I связано в комплекс; в р-ре C_4H_9OH эта величина составила 22%. В. Росоловский

9В9. **О синтезе метацирконата и метагафната лития.** Г р и з и к А. А., П л ю щ е в В. Е. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева» 1960, 5, № 3, 349—350.—Методом высокотемпературного синтеза, взаимодействием ZrO_2 (соответственно HfO_2) с Li_2CO_3, получены Li_2ZrO_3 (I) и Li_2HfO_3 (II). Мол. отношения между Li_2O и MO_2, где M = Zr или Hf, изменялись в интервале 1 : 4—6 : 1. Опыты проводились при 800—1200°. Исходные в-ва тщательно измельчались и перемешивались в агатовой ступке, затем нагревались в серебряных (<900°) или алундовых (> 900°) тиглях. Продукты р-ции извлекались, измельчались и подвергались фазовому хим. и рентгеновскому анализу. Показано, что при отношении $Li_2O : MO_2$ 1 : 1—1 : 4 отношение кол-ва MO_2, связанного с Li_2O, всегда постоянно и соответствует составу соединений с ф-лой Li_2MO_3. Чистые I и II получались взаимодействием MO_2 и Li_2CO_3 (при отношении $Li_2O : MO_2 = 1 : 1$) при 1100 ± 20°. Смеси выдерживали 1,5 час., охлаждали над безводн. $CaCl_2$, растирали и перемешивали, затем снова нагревали в прежних условиях. I и II получены в виде кристаллич. порошков белого цвета с высокими показателями преломления. Кристаллы I крупнее II и дают образования в виде нескольких округленных на концах призм. Пикнометрич. методом найдены следующие значения плотности при 20°: для I 4,123 ± 0,003; для II 6,453 ± 0,003. I и II плавятся при т-ре > 1500° и являются негигроскопичными; однако длительное хранение I на воздухе приводит к частичному его разложению; водой I и II гидролизуются. I и II разлагаются при кипячении в разб. (1 : 1) HCl и H_2SO_4; конц. H_2SO_4 разлагает их на холоду. Действию 0,1—10,0 н. щелочей I и II подвержены в незначительной степени. II характеризуется (в отличие от I) сильной люминесценцией под действием рентгеновских лучей. Ярко-голубое свечение наблюдается у образцов II, независимо от условий их получения. Эта особенность может служить основой для изыскания областей применения II. Ю. Муромский

9В10. **Получение гипофосфата натрия и фосфорноватой кислоты.** G e n g e J. A. R., N e v e t t B. A., S a l m o n J. E. The preparation of sodium hypophosphate and hypophosphoric acid. «Chemistry and Industry», 1960, № 34, 1081—1082 (англ.).—Для получения гипофосфата натрия 17%-ный водн. р-р $NaClO_2$ пропускали через колонку, заполненную красным фосфором на фарфоре и стеклянной вате, при интенсивном охлаждении проточной водой. К элюату добавляли р-р NaOH до pH 5,2 и получали $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ (I), или до pH 10 и получали $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$. После двух перекристаллизаций получен 99,5% I. Путем пропускания теплого конц. р-ра I через катионообменную колонку со смолой Зеокарб-225 в H-форме получена $H_4P_2O_6$. В. Росоловский

9В11. **Тройное соединение $SbCl_5 \cdot TiCl_4 \cdot 3POCl_3$.** A d o l f s s o n G o r a n, B r y n t s e R a g n a r, L i n d q v i s t I n g v a r. The ternary comcound $SbCl_5 \cdot TiCl_4 \cdot 3POCl_3$. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 4, 949 (англ.).—Соединение $SbCl_5 \cdot TiCl_4 \cdot 3POCl_3$, т. пл. 200°, получено взаимодействием в дихлорэтановом р-ре эквимолярных кол-в $SbCl_5$ и $TiCl_4$ с избытком $POCl_3$. Уд. электропроводность этого соединения ($6,3 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) значительно выше, чем у $SbCl_5 \cdot POCl_3$ ($2,4 \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) и $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$ ($3,7 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$). Для соединения предложена ф-ла $[TiCl_3(OPCl_3)_3]^+[SbCl_6]^-$. В системах $SbCl_5 - SnCl_4 - POCl_3$ и $SbCl_5 - AsCl_3 - POCl_3$ аналогичных тройных соединений не найдено. В. Волков

9В12. **Получение ванадиевого ангидрида высокой степени чистоты с применением процесса хлорирования.** M c C a r l e y R o b e r t E., R o d d y J a m e s W. The preparation of high purity vanadium pentoxide by a chlorination procedure. «J. Less-Common Metals.», 1960, 2, № 1, 29—35 (англ.).—Для получения ванадиевого ангидрида (I) исходное сырье, содержавшее 88% V_2O_5 и примеси Mg, Na, Al, Ca, Cu, Si, Mn, Fe, Cr, Mo, Nb и Ti, смешивали с углем в отношении $C : V_2O_5 = 3 : 2$, смесь высушивали при 400° и подвергали хлорированию при 450°. Образующийся $VOCl_3$ конденсировали в охлажденном приемнике, перегоняли и гидролизовали путем введения с небольшой скоростью в водн. р-р NH_3. Осевший NH_4VO_3 сушили при 200° и прокаливали при 500—600° в аппарате из стекла «викор». Полученный I содержал 99,99% основного продукта. В. Росоловский

9В13. **Выделение и характеристика S_2 в окрашенных конденсатах серы при низких температурах.** M e y e r B e a t, S c h u m a c h e r E r n s t. Isolierung und Charakterisierung von S_2 in gefärbten Schwefelkondensaten bei tiefen Temperaturen. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 5, 1333—1349 (нем.; рез. англ.).—Детально описана аппаратура для образования мол. пучков пара серы в условиях, при которых устанавливается термич. равновесие между различными молекулами, и конденсации мол. пучка пара (чистого или в смеси с Xe или CO_2) на сильно охлажд. поверхности. Исследованы окраска, УФ- и ИК-спектры, парамагнитный электронный резонанс, электропроводность и хим. активность конденсатов, полученных в разных условиях, а также зависимость этих свойств от т-ры конденсата и времени. Наличие индуцированного колебательного перехода при 668,5 *см*$^{-1}$, зеленый цвет и характер спектра поглощения в видимой и близкой УФ-области подтверждают наличие S_2 в конденсатах. Цвет конденсатов объяснен избирательным рассеянием комочками серы, обладающими размерами порядка 500—1000 A и содержащими цепи переменной длины, образующиеся при конденсации S_2 на охлажд. поверхности. И. Рысс

9В14. **Изучение химического поведения соединений серы. X. Тиосульфат пиперидина.** S h a r a d a K., V a s u d e v a M u r t h y A. R. Studies in the chemical behaviour of sulphur compounds. X. Piperidine thiosulphate. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 304, № 5-6, 344—350 (англ.; рез. нем.).—При растворении серы в пиперидине образуется красный р-р полисульфида $(C_5H_{10}N)_2S_x$. Пропусканием через этот р-р сухого O_2 получен $(C_5H_{10}N)_2S_2O_3$ (I) в виде желтых, очень гигроскопичных кристаллов, плавящихся в интервале т-р 55—126° в желтую жидкость, темнеющую при дальнейшем нагревании. В маточном р-ре обнаружено немного SO_3^{2-} и SO_4^{2-}, образовавшихся в результате частичного окисления I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, № 3, 14382. В. Росоловский

9В15. **Хлорид-бромид уранила и калия.** P r i g e n t J a c q u e s, L u c a s J a c q u e s. Sur un uranyle chlorure-bromure de potassium. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 3, 388—390 (франц.).—Кристаллы $K_2UO_2Cl_2Br_2 \cdot H_2O$ (I), хорошо растворимые в воде, получены испарением при 90° р-ра UO_2Cl_2 (II) и KBr (в мол. отношении 1 : 2) в 20%-ной HCl. При 110° в токе сухого азота I обезвоживается без разложения до $K_2UO_2Cl_2Br_2$ (III), который может быть непосредственно получен сплавлением тщательно смешанных безводн. компонентов при 270°. В дебаеграммах III отсутствуют линии, характерные для II или KBr; дебаеграммы I и II идентичны. Во влажном воздухе III превращается в дигидрат (IV). III превращается в токе Cl_2 при 300° в $K_2UO_2Cl_4$ (V), а в токе O_2 при 350° — в K_2UO_4. В ИК-спектрах I, IV или $K_2UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, помимо полос воды, есть сильная полоса поглощения при 905 *см*$^{-1}$; в III или V она смещена к 916 *см*$^{-1}$. Эта полоса приписана асимметричному ко-

лебанию ν_3 комплексного иона. Образование I при прессовании II · H_2O с KBr приводит к изменению ИК-спектра II · H_2O. И. Рысс

9В16. Получение хлорного ангидрида. Росоловский В. Я., Зиновьев А. А., Прохоров В. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 10, 2148—2152.—Предложены 2 метода получения Cl_2O_7. Пары безводн. $HClO_4$ под вакуумом пропускают через слой P_2O_5 в трубке, охлажденной до —30°; образующийся Cl_2O_7 конденсируют при —78°. Выход ~50%. Второй метод основан на р-ции $2HClO_4 \cdot 2H_2O + 5SO_3 = Cl_2O_7 + 5H_2SO_4$ и нерастворимости Cl_2O_7 в H_2SO_4. К 70—75%-ному р-ру $HClO_4$ медленно при охлаждении приливают 3,5 объема 60% олеума, смеси дают расслоиться, после чего верхний слой сливают и перегоняют под вакуумом, пропуская пары Cl_2O_7 над P_2O_5. Выход ~60%. В качестве охладительных смесей рекомендуется применять только негорючие жидкости (CCl_4, $CHCl_3$). В. Росоловский

9В17. Гексагональное ферримагнитное соединение, содержащее фтор. Frei E. H., Schieber H., Shtrikman S. Hexagonal ferrimagnetic compound containing fluorine. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 657 (англ.).—Продукт частичного замещения O на F в $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (I) получен спеканием смесей BaF_2 (II) и Fe_2O_3, взятых в разных отношениях. Окончательный обжиг смесей велся при 1250° в течение 20 час. в атмосфере сухого O_2; летучесть II при 1250° затрудняла получение однофазного продукта. После промывания измельченного продукта HCl получали чистую магнетоплюмбитную фазу $BaF_2 \cdot 2FeO \cdot Fe_2O_3$ (III). В HCl III растворим значительно меньше, чем I; уд. веса I и III одинаковы (5,25); намагниченность насыщения III и I при комнатной т-ре соответственно равна 72 и 67 CGS/*г*. Кристаллич. структуры I и III сходны. И. Рысс

9В18. Получение тетрайодоборатов. Waddington T. C., White J. A. The preparation of tetraiodoborates. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Sept., 315 (англ.).—Р-цией BJ_3 с соответствующим йодидом в среде жидкого безводн. йодистого водорода получены тетрайодобораты тетраметиламмония, тетраэтиламмония и пиридиния. Соединения представляют собой белые гигроскопич. твердые тела, под действием света окрашиваются в красноватый цвет вследствие разложения с выделением свободного йода. В ИК-спектрах тетрайодоборатов имеется характерная для иона BJ_4^- полоса при 517 $см^{-1}$, менее интенсивная, чем соответствующие полосы ионов BCl_4^- и BBr_4^-. И. Слоним

9В19. Получение йодсиланов из фенилхлорсиланов. Aylett B. J., Ellis I. A. The preparation of iodosilanes from phenylchlorosilanes. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3415—3416 (англ.).—Разработаны методы получения SiH_3J (I) и SiH_2J_2 (II) из фенилхлорсиланов. По описанному ранее методу (РЖХим, 1956, № 23, 74974) получают $ClC_6H_4SiH_3$ (III) хлорированием фенилтрихлорсилана и восстановлением $LiAlH_4$ в эфирном р-ре. Запаивают смесь III с безводн. HJ в трубку и оставляют на 12 час. при комнатной т-ре. В летучих продуктах р-ции содержится I, а также избыток HJ, хлорбензол и др. Выход I 60%, т. пл. —56 ± 2°. Получение I из фенилсилана и HJ этим методом было бы затруднительно вследствие образования неразделимой смеси I и бензола. II получают р-цией дифенилдихлорсилана с избытком HJ. Образующуюся смесь II, избытка HJ, бензола и небольших кол-в H_2, I и силикойодоформа разделяют фракционированием, выход II 55%. И. Слоним

9В20. О реакциях между дифенилсульфоксидом и тетрагалогенидами кремния. Issleib K., Tzschach M. Über die Reaktion zwischen Diphenylsulfoxyd und Silicium (IV)-halogeniden. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 305, № 3-4, 198—206 (нем.; рез. англ.).—При взаимодействии $SiCl_4$ с Ph_2SO (I) ($Ph = C_6H_5$) в отношении 2 : 1 в бензольном р-ре образуется желтый осадок Ph_2SCl_2, легко гидролизующийся от влаги атмосферы и разлагающийся при комнатной т-ре. В р-ре путем фракционирования под вакуумом обнаружена смесь Si_2OCl_6, $Si_3O_2Cl_8$ и $Si_4O_3Cl_{10}$. При избытке I образуются только SiO_2 и $PhSCl_2$. При отношении реагентов 1 : 1 кремний после упаривания р-ра обнаружен главным образом в виде $Si_8O_{10}Cl_{12}$. Действием $SiBr_4$ на I в бензольном р-ре получены желтые кристаллы $SiBr_4(OSPh_2)_2$, экзотермически разлагающиеся при комнатной т-ре в течение нескольких минут с образованием Ph_2SBr_2 и SiO_2, загрязненного 4,4'-дибромдифенилсульфидом, 4-бромдифенилсульфидом и другими в-вами. SiJ_4 образует с I в р-ре смеси эфира с петр. эфиром при —50° объемистый желтый осадок $SiJ_4(OSPh_2)_2$, легко разлагающийся с образованием J_2, SiO_2 и Ph_2S. Взаимодействие $SiHCl_3$ с I протекает бурно, среди продуктов идентифицирован только SiO_2. Р-ция SiF_4 с I не идет. В. Росоловский

9В21. О получении шестиводных оксинитратов циркония и гафния. Юранова Л. И., Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1960, 5, № 3, 346.—При изыскании методов синтеза и выделения в чистом виде нитратов Zr и Hf, а также при изучении системы ZrO_2—N_2O_5—H_2O при 25° методами физ.-хим. анализа установлено существование $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (I), кристаллизующегося из р-ров, содержащих 21,35—4,50 вес.% ZrO_2 и 1,93—40,00 вес.% N_2O_5. Аналогично может быть получен и $HfO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (II). Образование I и II имеет также место при внесении небольшого избытка $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в насыщ. р-ры этих соединений или при смешивании дигидратов оксинитратов Zr и Hf с определенным кол-вом H_2O, недостаточным для полного растворения исходных солей (мол. отношение H_2O и дигидратов оксинитратов изменялось от 2 : 1 до 8 : 1). Образование I и II подтверждено рентгенографически. I и II хорошо растворимы в воде, устойчивы на воздухе. Пикнометрически определены плотности I и II при 20°, равные соответственно 2,08 + 0,02 и 2,66 + 0,02. Ю. Муромский

9В22. Исследование соединений четырехвалентного титана в серной и хлорной кислотах методом ионного обмена. Beukenkamp John, Herrington Kermit D. Ion-exchange investigation of the nature of titanium(IV) in sulfuric acid and perchloric acid. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3025—3031 (англ.).—Методом ионного обмена на колонке со смолой AG50-Wx8 в H-форме изучены равновесия в р-ре Ti(4+) в $HClO_4$ и H_2SO_4. При конц-ии $HClO_4$ < 1,5 *M* в р-ре Ti(4+) имеет место равновесие $Ti(OH)_3^+ + H^+ \rightleftarrows Ti(OH)_2^{2+}$ (1), константа которого $K_1 = 2{,}0$. При более высокой конц-ии $HClO_4$, по-видимому, происходит комплексообразование между Ti и ClO_4^-. В р-ре в H_2SO_4, помимо равновесия (1), происходит образование комплексов с HSO_4^--ионом в качестве лиганда: $Ti(OH)_3^+ + HSO_4^- \rightleftarrows Ti(OH)_3HSO_4$, $K_2 = 11{,}3$, $Ti(OH)_2^{2+} + HSO_4^- \rightleftarrows Ti(OH)_2HSO_4^+$, $K_3 = 0{,}64$. При увеличении конц-ии H_2SO_4 от 0,2 до 2,5 *M* доля Ti(4+), присутствующего в р-ре в виде $Ti(OH)_3^+$, падает от ~30 до ~3%, доля $Ti(OH)_2^{2+}$ почти не изменяется (~20%), $Ti(OH)_2HSO_4^+$ равномерно возрастает от 0 до ~20% и $Ti(OH)_3HSO_4$ вначале возрастает от ~50 до ~64% (при 0,7 *M* H_2SO_4) и затем медленно убывает до ~58%. В. Росоловский

9В23. Бромофосфазены («фосфонитрилбромиды»). Bean N. E., Shaw R. A. Bromophosphazenes («phosphonitrilic bromides»). «Chemistry and Industry», 1960, № 38, 1189 (англ.).—Описан способ получения гексабромоциклотрифосфазотриена $P_3N_3Br_6$ (I) и октабромоциклотетрафосфазотетраена $P_4N_4Br_8$ (II). Нагревают в течение 7 суток с обратным холодильником р-р PBr_5, Br_2 и NH_4Br в тетрахлорэтане. Через р-р пропускают ток сухого N_2. Охлаждают, фильтруют, отгоняют р-ритель под вакуумом и экстрагируют твердый осте-

ток петр. эфиром. Из экстракта отгоняют р-ритель и сублимируют при давл. 0,5 *мм* рт. ст. При 105—110° возгоняется **I** и при 140—150° **II**. После перекристаллизации из бензола получается **I** в виде призм с т. пл. 192°, выход 25—30%, и **II** в виде тонких игл с т. пл. 202°, выход 6—8%. При нагревании **I** и **II** до 250—300° получается слегка окрашенный эластомер, гидролизующийся на воздухе и твердеющий при стоянии.

И. Слоним

9В24. Изучение монотиоортофосфатов натрия и аммония. Tridot Gabriel, Tudo Joseph. Contribution à l'étude des monothioorthophosphates de sodium et d'ammonium. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1231—1240 (франц.).—Исследованы свойства Na_3PSO_3 (I), Na_2HPSO_3 (II) и их гидратов, а также $(NH_4)_2HPSO_3$ (III), не образующего гидратов. Обезвоживание $I \cdot 12H_2O$ исследовано на термовесах и дифференциальным термич. анализом. При 48—60° $I \cdot 12H_2O$ обезвоживается до $I \cdot 9H_2O$, плавящегося при 64°; в расплаве протекает гидролиз. Давление диссоциации $I \cdot 12H_2O$ при 15, 20 и 25° равно 6,50, 7,70 и 9,70 *мм* рт. ст.; для $I \cdot 9H_2O$ оно при тех же т-рах равно 2,35, 4,10 и 6,45 *мм* рт. ст. I получен дегидратацией $I \cdot 12H_2O$ взбалтыванием с метанолом; в токе влажного N_2 он быстро превращается в $I \cdot 9H_2O$ и медленнее в $I \cdot 12H_2O$. В токе O_2 I загорается при 296°, образуя SO_2, фосфат, пирофосфат и сульфат Na. В атмосфере N_2 или в вакууме разложение I (с отщеплением S) происходит при 300—800°. Гидрат $II \cdot 5H_2O$ полностью разлагается при 60° на $Na_4P_2O_7$, H_2S и H_2O; промежуточно образуются некоторые кол-ва $II \cdot H_2O$. В вакууме над P_2O_5 при комнатной т-ре $II \cdot 5H_2O$ превращается в **II**, загрязненный примесью пирофосфата. При 224° происходит р-ция $2II \rightarrow Na_4P_2O_6S$ (IV) + H_2S; **IV** разлагается при 300—450°. Изучены ИК-спектры $I \cdot 12H_2O$, I и $II \cdot 5H_2O$. При нагревании III протекают р-ции $III \rightarrow NH_4H_2PO_3S$ (V) + NH_3 и $2V \rightarrow (NH_4)_2H_2P_2SO_6$ (VI) + H_2S (до 140°), а при более высоких т-рах $VI \rightarrow 2NH_4PO_3 + H_2S$; при 273° образуется метафосфорная кислота.

И. Рысс

9В25. Присутствие и разделение высших политионовых кислот в жидкости Вакенродера. Barbieri R., Bruno M. Occurrence and separation of higher polythionic acids in Wackenroder liquid. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 148 (англ.).—Продукты р-ции Вакенродера исследованы с применением метода хроматографии на бумаге. В р-ре, полученном р-цией H_2S и SO_2 в воде, найдены $H_2S_nO_6$ со следующими n (в скобках R_f): 4 (~0,15, диффузно); 5 (0,20), 6 (0,25), 7 (0,30), 8 (0,37), 9 (0,45), 10 (0,52), $n > 10$ (~0,65, диффузно) и H_2S (0,90). При р-ции H_2S и SO_2 в 50%-ной водн. CH_3COOH найдены к-ты с $n = 3$—12, а в 8—10 *M* HCl — к-ты с $n = 8$—11. Первыми продуктами р-ции Вакенродера являются $H_2S_2O_3$ и $H_2S_3O_6$. К-ты с $n = 6$ разлагаются при прибавлении CH_3COOH к жидкости Вакенродера. Эти результаты согласуются с предложенным ранее (van der Heijde H. B. Contribution to the chemistry of the inorganic acids of sulphur, 1955) механизмом образования политионовых к-т, в предположении, что длина цепи промежуточного соединения растет с кислотностью раствора.

И. Рысс

9В26. Новый метод синтеза хлоридов металлов. Austin T. E., Tyree S. Y., Jr. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 141—142 (англ.).—Разработан метод синтеза хлоридов металлов $FeCl_3$, $NbCl_5$ и $MoCl_4$. Окись металла нагревают с гексахлорбутадиеном-1,3, пропуская одновременно газообразный Cl_2; через 18—24 часа, когда весь окисел прореагирует, охлаждают реакционную смесь и отделяют образовавшиеся кристаллы хлорида металла. Метод не пригоден для получения хлоридов Be, Al, Cr(3+), Zn, Zr, Mo(6+), In, Ta и W(6+).

И. Слоним

9В27. К синтезу окислов урана определенного состава. I. Brčić B. S., Rozman J., Škerjanc J. K sintezi definiranih uranovih oksidov. I. «Vestn. Slov. kem. društva», 1959, 6, № 1-2, 9—15 (словенск.; рез. нем.).—Из $UO_2(NO_3)_2$, U_3O_8, UF_6 и диураната аммония получена UO_2; исследовано поведение UO_2 при нагревании до 900°; в этих же условиях исследованы смеси UO_2 с окислами Ti, Zr и Th. Плотность полученных таблеток $UO_2 + ThO_2$ (100 : 1) равна 10,6.

Из резюме авторов

9В28. Смешанные галогенокислоты элементов II и III групп периодической системы. Galinos Andreas G. Mixed halogen acids of the lements of the II and III periodic groups. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3032—3033 (англ.).—Получены смешанные галогенокислоты в виде комплексных соединений с эфиром состава $H[MX_2X'] \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (I) и $H[MX_3X'] \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (II), где M = Zn, Cd, Hg; M′ = Al, Ga, In; X = Cl, Br, J и X′ = Cl, Br. Соединения I с M = Hg и X = Cl, Br и II с M′ = Ga и X = J не получены. Метод получения: безводн. галогениды соответствующих металлов добавлялись к избытку абс. эфира, насыщенного сухим HCl- или HBr-газом. Образовавшиеся **I** и **II** отделялись от эфирной фазы и сушились в вакууме. I и II могут быть выделены в кристаллич. состояния при —80°. Определены криоскопически в нитробензоле мол. веса некоторых I и II; найденные величины составили ~$^1/_2$ от мол. веса, вычисленного теоретически по ф-лам I и II. Комплексы I и II окрашены. Их окраска (от светло-желтой до коричневой) зависит от природы металла и галогенов. I и II представляют собой маслоподобные жидкости, замерзающие при низких т-рах (от 8 до —80°); т-ры плавления неотчетливы. I и II дымят на воздухе; с водой бурно реагируют с выделением HCl (соответственно HBr). I и II растворимы в полярных р-рителях (нитробензол, $CHCl_3$, жидкая SO_2) и нерастворимы в неполярных р-рителях (эфир, C_6H_6 и т. д.). Р-ры I и II в полярных р-рителях проводят электрич. ток, т. е. I и II диссоциируют на ионы I и II могут быть использованы в качестве катализаторов при этерификации спиртов и при полимеризации стирола и α-пинена.

Ю. Муромский

9В29. Синтез фторидов двух металлов реакцией между газообразным HF и кристаллическими хлоридами. Allamagny Paul. Synthèses de fluorures de deux métaux par réactions entre le gaz HF et des chlorures cristallisés. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1099—1106 (франц.).—Li_2NiF_4 (I) и $MNiF_3$ где M = Na (II), K (III) или Rb (IV), получены нагреванием смесей теоретич. кол-в безводн. хлоридов металлов в токе сухого HF-газа при т-рах до 600—700°; в первых стадиях р-ций образуется смесь фторидов, соединяющихся между собой при более высоких т-рах. Параметры *a* куб. гранецентр. ячеек **I, II** и **IV** равны 8,813, 7,64 и 8,20 А; **IV** кристаллизуется в типе перовскита. При действии HF-газа на индивидуальные соли, LiCl превращается в LiF при 100° или при более высоких т-рах, превращение $NiCl_2$ в NiF_2 облегчается повышением т-ры и заканчивается при ~400°; напротив, превращение KCl, RbCl или CsCl во фториды, происходящее при 100°, затрудняется при более высоких т-рах сдвигом положения равновесия в сторону хлоридов. Это подтверждено превращением MF в MCl при нагревании в токе HCl. Соединения I—IV получены также нагреванием MNiCl в токе HF. Попытки получения $CsNiF_3$ не привели к успеху.

И. Рысс

9В30. Получение ферритов анодным окислением сплавов в водной среде. Forestier Hubert, Petit Jean-Camille. Préparation de ferrites par oxydation anodique d'alliages en milieu aqueux. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 26, 4367—4369 (франц.).—Исследованы ферромагнитные осадки, полученные при анодном окислении Fe и его сплавов, содержащих 33% Ni, 36% Co или 33% Mn. Окисление вели в 0,1 н. р-ре NaCl (pH 7) при комнатной т-ре, плотности тока 0,015 *а/см*^{2} и напряжении 10 *в*; катодом служила Pt-фольга. Осадки, полученные в течение нескольких часов, от-

фильтровывали, промывали и сушили в вакууме над P_2O_5. Дебаеграммы осадков указывают на структуру шпинели и сходны с дебаеграммами ферритов, полученных при высоких т-рах. В осадках, полученных из сплавов Fe—Co или Fe—Mn, найдены также линии гидроокиси или соответственно δ-FeOOH. Составы осадков соответствуют общей ф-ле $Fe_2O_3 \cdot MO$. В результате термомагнитного анализа осадков, полученных из Fe, Fe—Ni, Fe—Co и Fe—Mn, найдены т-ры Кюри соответственно 575, 590, 520 и 300°, соответствующие магнетиту и ферритам Ni, Co или Mn. Полученные ферриты кристалличны; размер кристаллов достигает 1 μ.
И. Рысс

9В31. Комплексные соединения с кратными связями во внутренней сфере. Бокий Г. Б. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 1, 72—79.—Автор выделяет в особую группу комплексных соединений те комплексы, в которых имеются кратные связи между металлом и лигандом, в частности с одиночным атомом, напр. O или N, и указывает, что при наличии таких кратных связей появляется резкая неравноценность отдельных связей в комплексах (в отличие от «обычных комплексных соединений», где все координационные связи принадлежат к одному типу). При образовании кратных связей координационное число металла может быть равно или даже меньше его валентности (как в $OsO_2Cl_4^{2-}$ или OsO_3N^-). Способность образовывать кратные связи характерна для многовалентных металлов V, VI, VII и VIII групп. Связи M с N в нитрозильных комплексах трактуются как промежуточные между ординарными и тройными, причем установлена корреляция между расстоянием между M и N, являющимся мерой кратности (а также расстоянием N—O), и валентным углом M—N—O, составляющим 180° при тройной связи M≡N и 105° при ординарной связи. При наличии в комплексе кратных связей остальные связи атома металла становятся, по мнению автора, более ионными. Это определяет переменное число остальных лигандов, как это имеет место в комплексах уранила. Но в случае более сильного комплексообразователя — осмия, наличие группировки Os≡N не изменяет тенденции к образованию октаэдрич. комплексов. Предполагается, что наличие кратной связи M с NO в соединениях Ru предопределяет появление другого лиганда (OH) в *транс*-положении к NO за счет того, что *транс*-положение, от которого оттянута электронная плотность к связи M с NO, наиболее приспособлено для образования связи с анионом. Автор выводит из эксперим. значений расстояний радиусы атомов металлов в кратных связях и указывает, что радиусы в тройных связях на 0,2—0,3 A меньше, чем для ординарных связей. На основании этого предложен кристаллохим. критерий для обнаружения комплексных соединений с кратными связями, а именно уменьшение расстояния на ~0,2 A (0,1 A за счет радиуса металла и 0,1 A — неметалла). Предполагается, что при высоких т-рах кратные связи в комплексных соединениях должны диссоциировать в последнюю очередь, сохраняясь в «осколочных» радикалах.
М. Дяткина

9В32. Соединения металлов с β-диоксимами. 1. Комплекс меди с диоксимом ацетилацетона, его состав, свойства и аналитические аспекты. Ben-Bassat A. H. I., Sa'at Y., Sarel S. Les composés métalliques des β-dioximes. I. Le complexe cuivre-dioxime de l'acétylacétone: composition, propriétés et aspects analytiques. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 948—954 (франц.).—Добавление диоксима ацетилацетона (I) к небуференным до pH 5,5 р-рам $Cu(NO_3)_2$ ведет к смещению максимума поглощения от 800 до 600 *mμ*. Максимум устойчивости образующегося комплекса лежит при pH 5—6. С повышением кислотности р-ра комплекс разрушается, а при pH 0—2 не образуется даже при избытке I. По данным метода непрерывных изменений, графики зависимости оптич. плотности (или pH) р-ра от его состава указывают на образование комплекса, содержащего на 1 атом Cu 1 молекулу I; его константа нестойкости составляет $1{,}26 \cdot 10^{-3}$. Поскольку р-р комплекса обнаруживает все характерные р-ции Cu^+ (с SCN^-, J^-, α,α′-дипиридилом), авторы принимают предположение об образовании соединения Cu(1+) и приводят его вероятные структуры. Соединения с другими отношениями Cu : I (кроме 1 : 1) не образуются ни при взаимодействии $Cu(NO_3)_2$ с I, ни при растворении $Cu(OH)_2$ в I. Между тем для полного связывания Cu на каждый атом комплексообразователя при pH 5,5 необходимо вводить 1,5 молекулы I. При растворении $Cu(OH)_2$ в I наблюдается повышение pH от 6 до 8, которое авторы связывают с высвобождением 2 ионов OH^- на каждый атом Cu; при комплексообразовании на 1 атом Cu выделяется только 1 ион H^+. Р-ция взаимодействия с водн. р-рами I может быть использована для колич. определения Cu колориметрич. методом; закон Бера для образующегося комплекса выполняется. Также возможно титрование I солями Cu.
Н. Полянский

9В33. Фталоцианин меди со степенью окисления нуль. Watt G. W., Dawes J. W. Copper (0) phthalocyanine. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 32—34 (англ.).—При взаимодействии фталоцианина 2-валентной меди ($Cu^{(2+)}PC$) (I) в аммиачном р-ре с K происходит восстановление $Cu^{(2+)}PC + 2K^+ + 2e^- + 4NH_3 \rightarrow K_2(Cu^{(0)}PC) \cdot 4NH_3$ (II). Образующиеся пурпурные кристаллы II имеют магнитный момент 1,65 μ_B. Четыре молекулы NH_3 легко удаляются с образованием несольватированного комплекса. Предполагается, что 2 лишних электрона, присоединяющихся к I, заполняют 3*d*-орбиты, так что неспаренный электрон оказывается на 4*p*-орбите. II стабилен в инертной атмосфере даже при повышенной т-ре, но в окислительных условиях быстро окисляется в I. Предполагается, что промежуточное ярко-зеленое окрашивание соответствует образованию комплекса Cu(1+), который быстро диспропорционируется в I и II.
М. Дяткина

9В34. Колориметрическое изучение комплекса меди с 3,4-диоксибензойной (протокатехиновой) кислотой. Sinha A. Colorimetric study of copper ion complex with dihydroxy benzoic acid (protocatechuic acid). «Proc. Nat. Acad. Sci. India», 1959, A28, № 6, 342—345 (англ.).—Колориметрически (с применением фотоэлектроколориметра с фильтрами, пропускающими области длин волн 400—465 и 500—570 *mμ*) определен состав комплексов, образуемых Cu(2+) в водн. р-рах, содержащих $CuSO_4$ и K-соль 3,4-диоксибензойной к-ты, при различных значениях pH р-ров. Установлено, что в р-рах образуются комплексы с отношением Cu : лиганд = 1 : 1 (в смесях состава $CuSO_4$: лиганд = 1 : 1) и 1 : 2 (в смесях состава $CuSO_4$: лиганд = 1 : 2 и 1 : 3) при значениях pH соответственно 5,5 и 5,8. При промежуточных значениях pH образуются оба комплекса. Максим. интенсивность окраски комплексов 1 : 1 и 1 : 2 наблюдается при значениях pH 5,5 и 5,8 соответственно.
Ю. Харитонов

9В35. Внутрикомплексные соединения. I. Внутрикомплексные соединения меди и бериллия с эфирами 4-ацетил-5-кетогексановой кислоты. Kluiber Rudolph W., Oberender Frederick G., Rossi Carl J. Inner complexes. I. Copper and beryllium chelates of 4-acetyl-5-ketohexanoic esters. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 1069—1070 (англ.).—Медь и бериллий образуют с эфирами 4-ацетил-5-кетогексановой к-ты внутрикомплексные соединения $M\{(CH_3CO)_2C(CH_2CH_2COOR)\}_2$. Выход (1-я цифра, в %) и т. пл. (2-я цифра, в °C) соединений составляют при M = Cu(2+) и R = метил (I) 35, 200 (разл.); этил (II) 60, 205 (разл.); аллил (III) 20, 174—175; бутил (IV) 32, 157—159; *н*-амил (V) 20, 148,5—152; изоамил (VI) 25, 151,5—152; 2-октил

(VII) 27, 121,5—122,5; *н*-децил (VIII) 24, 123—124; лаурил (IX) 33, 122—123,5; при M = Be(2+) и R = II 62, 113—114; III 25, 88,1—88,8; IX 20, 50—52. Растворимость I—IX в алифатич. и ароматич. углеводородах растет с увеличением разветвленности цепи R, при неразветвленной цепи проходит через максимум, уменьшаясь с удлинением цепи R. В частности, растворимость соединений Cu(2+) в бензоле соответствует при R = II 2,0, IV > 7, IX 2,3 *мг/мл*. Приводятся также т-ры плавления для выделенных эфиров $(CH_3CO)_2C(CH_2CH_2COOR)_2$: R = VI 54—54,5; VIII 56,5—57; IX 65—65,5.

Р. Щелоков

9В36. **Комплексные соединения серебра, содержащие анионы в качестве координационного центра. II. Комплексообразование в системах $AgX—AgF—H_2O$ (X = Cl, Br, J) и соединение $[Ag_2J]F$.** Lieser K. H. Über Komplexverbindungen des Silbers mit Anionen als Koordinationszentrum. II. Die Komplexbildung in den Systemen $AgX—AgF—H_2O$ (X = Cl, Br, J) und die Verbindung $[Ag_2J]F$. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 305, № 3-4, 133—137 (нем.; рез. англ.).—Растворимость галогенидов серебра и комплексообразование в системе $AgX—AgF—H_2O$ (X = Cl, Br, J) аналогичны растворимости и комплексообразованию в системе $AgX—AgNO_3—H_2O$. При этом образуется один и тот же тип катионов: $[Ag_{n+1}X]^{n+}$, где X = Cl, Br, J. В 61,3%-ном р-ре AgF при 60° растворимость AgCl равна $\sim$0,09 *M*, AgBr $\sim$0,4 *M*, AgJ $\sim$1,7 *M*. При осторожном разбавлении водой водн. р-ра, насыщенного AgF и AgJ, получены монокристаллы $[Ag_2J]F$ (I) длиной до 10 *мм*. I — бесцветное соединение, плотность кристаллов I равна $\sim$5,4. Параметры осей монокл. кристаллич. решетки I определены рентгенографически методом вращающегося монокристалла. Параметры I: *a* 4,72 ± 0,05, *b* 7,66 ± 0,05, *c* 6,36 ± 0,05 Å, β 86,5 ± 0,5°, *Z* = 2. Из системы $AgBr—AgF—H_2O$ при разбавлении водой выделена смесь $(Ag_2Br)F$ и AgBr, из системы AgCl — AgF — H_2O — осадок, состоящий преимущественно из AgCl. Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 13, № 42825.

Ю. Муромский

9В37. **Молекулярные комплексы серебра с ароматическими соединениями. Сообщение V. Твердые комплексы перхлората серебра с дифенилом, дифенилметаном и дифенилэтаном. Сообщение VI. Твердые комплексы перхлората серебра с 1,6-, 2,3- и 2,6-диметилнафталинами.** Vezzosi Ida Maria, Buffagni Sergio, Peyronel Giorgio. Complessi molecolari aromatici d'argento. Nota V. Complessi solidi del preclorato d'argento con difenile, difenilmetano e difeniletano. Nota VI. Complessi solidi del perclorato d'argento con 1,6-, 2,3- 2,6-dimetilnaftaline. «Ann. chimica», 1960, 50, № 3-4, 343—347; 348—351 (итал.).—*V.* Ранее описанными методами (сообщение IV, РЖХим, 1960, № 19, 76773) получены комплексы $AgClO_4$ с дифенилом, дифенилметаном и дифенилэтаном. Как и в ранее изучавшихся комплексах, мол. отношение $AgClO_4$: органич. молекула во всех случаях оказалось равным 1 : 1.

VI. Установлено, что $AgClO_4$ дает с 1,6-, 2,3- и 2,6-изомерами диметилнафталина, так же как с изомерами метилнафталина, комплексы с мол. отношением 1 : 1. Таким образом, метильная группа стерически препятствует образованию комплексов с отношением 2 : 1.

Б. Каплан

9В38. **Комплексные соединения тригалогенидов индия. I. Комплексы с эфирами.** Fairbrother Fred, Flitcroft Neville, Prophet Harold. Complex compounds of indium trihalides. Part I. Ether complexes. «J. Less-Common Metals», 1960, 2, № 1, 49—63 (англ.).—Исследовано комплексообразование $InCl_3$ (I), $InBr_3$ (II) и InJ_3 (III) с эфирами: $(CH_3)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, $(C_4H_9)_2O$, $(н\text{-}C_3H_7)_2O$, $(изо\text{-}C_3H_7)_2O$, $(изо\text{-}C_5H_{11})_2O$, тетрагидрофураном, 1,4-диоксаном, 2-метилтетрагидрофураном (R), 2,5-диметилтетрагидрофураном (R′) и диметоксиэтаном (R″). Кристаллы $InCl_3 \cdot 2(CH_3)_2O$ (IV) получены путем длительного выдерживания компонентов при пониженной т-ре и давл. 4—5 *атм*, кристаллы $InCl_3 \cdot 2[(C_2H_5)_2O]$ (V) выделялись при охлаждении насыщ. р-ра I в $(C_2H_5)_2O$, $InCl_3 \cdot 2(н\text{-}C_3H_7)_2O$ — при охлаждении р-ра I в $(н\text{-}C_3H_7)_2O$, кристаллы $InCl_3 \cdot 2C_4H_8O$ (VI) получены аналогичным способом. $InCl_3 \cdot 2R$, $InCl_3 \cdot 2R'$, $InCl_3 \cdot 2C_4H_8O_2$ получены путем удаления избытка р-рителей под вакуумом из р-ров I соответственно в R, R′ и $C_4H_8O_2$. Такими же методами получены $InBr_3 \cdot 2(CH_3)_2O$, $InBr_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, $InBr_3 \cdot 2(C_4H_9)_2O$, $InBr_3 \cdot 2C_4H_8O$, $InBr_3 \cdot 2C_4H_8O_2$, $InBr_3 \cdot R''$, $InJ_3 \cdot 2(CH_3)_2O$ (VII), $InJ_3 \cdot 2(C_4H_9)_2O$, $InJ_3 \cdot 3C_4H_8O_2$, $InBr_3 \cdot 2(изо\text{-}C_3H_7)_2O$. Существование некоторых комплексов подтверждено измерениями давления пара эфиров над кристаллами. Анализом продуктов, образующихся при термич. разложении полученных соединений, а также путем измерения давления пара р-рителей показано существование комплексов $InCl_3 \cdot C_4H_8O_2$, $InBr_3 \cdot 3C_4H_8O$, $InBr_3 \cdot 2R''$, $InJ_3(изо\text{-}C_3H_7)_2O$, $InJ_3 \cdot (C_4H_9)_2O$. Соединений I с $(изо\text{-}C_5H_{11})_2O$, $(изо\text{-}C_3H_7)_2O$ и $(C_4H_9)_2O$ получить не удалось. Определены т-ры плавления выделенных соединений. Определены растворимости галогенидов In в изученных эфирах и зависимости растворимости от т-ры. Показано, что мольная доля галогенида в насыщ. р-рах (*x*) линейно зависит от 1/*T*. Исходя из зависимости *x* и давления диссоциации соединений от 1/*T*, определены теплоты образования эфиратов, равные для IV —19,9, для V —33,5, для VII —10,7 *ккал/моль*. Теплота образования $InCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ в р-ре при взаимодействии VI с C_4H_8O равна —13 *ккал/моль*. Определены также теплоты растворения I, II и III в $(C_2H_5)_2O$, равные соответственно —9,4, —8,4 и —8,0 *ккал/моль* и теплоты растворения соответствующих диэфиратов 1,6, 0,1 и —2,4 *ккал/моль*. Отмечено, что, несмотря на достаточную прочность полученных соединений I с эфирами, их образование протекает очень медленно. По мнению авторов, это связано с тем, что при растворении в эфире структура молекул III изменяется, переходя из ионной в ковалентную; III, имеющий в твердом состоянии молекулярную структуру, реагирует с эфирами быстро.

В. Шмидт

9В39. **Некоторые новые комплексы хлорида церия.** Moosath S. S., Chandy Sosamma. Some new cerous chloride complexes. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 306, № 1-2, 111—115 (англ.; рез. нем.).—Комплексы $CeCl_3$ X, где X = C_6H_5NHCl, C_5H_{11}, NHCl, C_6H_7NHCl и C_9H_7NHCl, получены действием соответствующих солянокислых аминов на р-р $CeCl_3$ в этиловом и метиловом спиртах. Из р-ра комплексы выделяются в виде кристаллосольватов с 1 и 2 молекулами спирта, а при 1 *мм* рт. ст. и 64° полностью теряют сольватный спирт. Нагревание сольватированных комплексов сопровождается размягчением и плавлением при 60—85°, частичной потерей кристаллизационного спирта и обугливанием при 200—280°.

В. Росоловский

9В40. **Изучение комплексообразования некоторых α-оксикислот с иттрием и церием.** Спицын Викт. И., Войтех О. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 613—616.—Изучено комплексообразование Y и Ce, взятых в виде микроколичеств радиоизотопов (Y^{91} и Ce^{144}) без носителей, с алифатич. α-оксикислотами, имеющими различное число углеродных атомов: гликолевой, молочной, α-оксиизомасляной, α-оксиизовалериановой и α-оксиизокапроновой. Коэф. распределения Y^{3+} и Ce^{3+} между смолой (катионит КУ-2 в Na-форме с размером зерен 0,25—0,50 *мм*) и р-ром изучались в статич. условиях. Для практики подбора оптимальных условий хроматографич. разделения микроколичеств редкоземельных элементов (РЗЭ) сделан вывод, что чем больше прочность протона в α-оксикислоте, т. е. чем слабее к-та, тем более высокую величину имеет коэф. разделения РЗЭ. Наилучшим элюентом является α-оксиизомасляная к-та, так как нельзя ожидать, что следующие за ней члены ряда α-оксикислот будут бо-

лее сильными комплексообразователями (или соответственно более слабыми к-тами). Некоторое улучшение способности разделения следует ожидать у α-оксиизовалериановой к-ты, где наблюдается за счет большого объема лиганда резкое падение прочности комплекса Се.

Ю. Муромский

9В41. Отделение циркония от гафния хроматографическим методом на геле кремневой кислоты. Waltenberger Raźniewska M. Oddzielanie cyrkonu of hafnu metodą chromatografii na żelu krzemionkowym. «Prace inst. hutn.», 1960, 12, № 2, 107—109 (польск.; рез. русск., англ.).—Разработанный ранее (Hansen R. S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, 71, 4158) метод отделения Zr от Hf хроматографич. методом на геле кремневой к-ты (ГКК) улучшен путем применения наиболее эффективных образцов ГКК и установления оптимальной конц-ии метанольного р-ра смеси $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, идущей на разделение. Для разделения применена колонка диам. 27 *мм*, высотой 100 *см*, наполненная ГКК, предварительно обработанным безводн. CH_3OH. Установлено, что ГКК, полученный нейтр-цией р-ра Na_2SiO_3 соляной к-той в присутствии большого кол-ва $Ni(NO_3)_2$, намного эффективнее, чем ГКК, выпадающий из р-ра Na_2SiO_3 при пропускании через него CO_2. Выход очищ. окиси циркония, содержащей $\leqslant 0,01\%$ Hf (считая на сумму Zr и Hf), достигает 85% вместо 27%, получаемых по методу Хансена (см. ссылку выше).

А. Немодрук

9В42. Комплексные соединения галогенидов германия с пиридином, 2,2′-дипиридилом и 1,10-фенантролином. Лебедев В. Г., Тронев В. Г. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 8, 1725—1729.—Синтезированы соединения галогенидов германия с пиридином (Py), 2,2′-дипиридилом (Dipy) и 1,10-фенантролином (Phen) общей ф-лы $GeX \cdot 2R$, где X = Cl или Br, R = Py, ½Dipy, ½ Phen. Определен мол вес комплексных хлоридов, оказавшихся мономерами. Изучена оптич. методом система $GeCl_4$ — Phen в р-ре хлороформа. Установлено образование соединения $GeCl_4 \cdot C_{12}H_8N_2$. Отмечено закономерное изменение термич. устойчивости соединений $GeCl_4$ и $GeBr_4$ с аминами, и высказаны предположения о возможном строении полученных комплексов.

Резюме авторов

9В43. Синтез гексакарбонила ванадия. Ercoli R., Calderazzo F., Alberola A. Synthesis of vanadium hexacarbonyl. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2966—2967 (англ.).—Методом восстановительного карбонилирования получен $V(CO)_6$ (I) — карбонил, в котором эффективный порядковый номер центрального атома меньше 18. Р-ция проводилась с безводн. VCl_3 (который может быть заменен $VOCl_3$ или ацетилацетонатом V(3+)) в безводн. пиридине со смесью Mg + Zn, активированной йодом, в автоклаве под давл. CO (до 135 *ат*) при энергичном перемешивании, нагревании до 135° в течение 8 час., последующем охлаждении, отделении твердого остатка, добавлении воды и эфира, подкислении, отделении эфирного слоя и выпаривании р-рителя (все операции в атмосфере N_2); выход I после сушки над P_2O_5 составляет 38%. Без подкисления из реакционной смеси получены $Ni\ Phen_3[V(CO)_6]_2$ и $Na[V(CO)_6] \cdot 2Diox$ (Phen — *о*-фенантролин, Diox — диоксан), при восстановлении которых получается $V(CO)_6^-$. Соли получаются также из I при р-ции с основаниями (ди-*н*-бутиловый эфир, пиридин, диоксан, метанол, ацетон). I летуч и неустойчив на воздухе, разлагается при 60—70° в атмосфере N_2, сине-зеленого цвета, парамагнитен и имеет 1 неспаренный электрон, что указывает на его мономерный характер.

М. Дяткина

9В44. Получение мононитратотриоксованадия (5+), VO_2NO_3. Pantonin John A., Fischer Albert K., Beintz Edward A. The preparation of mononitratodioxovanadium (V), VO_2NO_3. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 145—147 (англ.).—VO_2NO_3 (I) получен действием жидкого N_2O_4 на V-стружки в присутствии ацетонитрила как катализатора. Р-ция проходит при т-ре 0—5° в течение 5—6 час. по ур-нию

$$V + 2N_2O_4 \xrightarrow{CH_3CN} VO_2NO_3 + 3NO$$

с выходом 91%. Соединение I представляет собой кирпично-красный порошок, неустойчивый во влажном воздухе, хорошо растворимый в воде. При конц-ии водн. р-ров I > 0,73% они в течение суток превращаются в гель, р-ры меньшей конц-ии устойчивы. При выпаривании р-ров I образуется V_2O_5. Нагревание сухого I до 350° в вакууме или в Ar ведет к разложению $2VO_2NO_3 \rightarrow V_2O_5 + N_2O_5$. В ИК-спектре I имеются полосы, характерные для нитратов и для связей V—O. I рентгеноаморфен, $d^{25} = 2,055$. При комнатной т-ре I слабо диамагнитен, при —195° мол. магнитная восприимчивость равна $116 \cdot 10^{-6}$, что соответствует магнитному моменту 0,08 μ_B эти данные указывают на отсутствие неспаренных электронов.

И. Слоним

9В45. Кинетические исследования комплексов трех валентного хрома. 5. Кинетика и механизм акватации этилендиаминдиоксалатохромиат-иона в водных хлорнокислых растворах. Schläfer H. L., Kling O. Mähler L., Opitz H. P. Kinetische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamindioxalato-Chrom-(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung. «Z. phys. Chem. (BRD)), 1960, 24, № 5-6, 307—336 (нем.).—Кинетика темновой акватации $[Cr(Ox)_2En]^-$ (I) до $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^-$ (II), где Ox = C_2O_4, в хлорнокислых р-рах (pH 1—3, ионная сила 0,16) изучена методами измерения pH, спектрофотометрически и дифференциально-рефрактометрически. Первая стадия р-ции состоит в разрыве одной связи Cr—N и образовании $[Cr(Ox)_2EnH(H_2O)]^0$ (III), находящегося в равновесии с $[Cr(Ox)_2EnH(OH)]^-$ (IV); во 2-й стадии III и IV превращаются в *цис*-II; превращение IV происходит в 30—50 раз быстрее, чем превращение III. Вычисленные из измерений pH величины 10^2k_2, где k_2 — усредненная для III и IV константа скорости 2-й стадии в час$^{-1}$, при 5, 10, 15 и 20° равны 0,46 ± 0,02, 0,89 ± ± 0,02, 1,60 ± 0,03 и 2,85 ± 0,09. Из спектрофотометрич. измерений, выполненных при постоянном pH 1,1, найдены несколько более высокие значения 10^2k_2 при тех же т-рах: 0,60 ± 0,02, 1,08 ± 0,03, 2,05 ± 0,04 и 3,60 ± ± 0,08; вычисленные из этих данных энергии и энтропии активации равны 19,5 ± 0,6 *ккал/моль* и —14,9 ± 1,7 (для 20°); предэкспоненциальный фактор равен (3,4 ± ± 3,0) $\cdot 10^9$ сек$^{-1}$. Константы скорости 1-й стадии р-ции в 30—80 раз больше, чем k_2. *Цис*-II испытывает дальнейшее медленное превращение, обнаруживаемое только спектрофотометрически. Сообщение 4 см. РЖХим, 1959, № 24, 85629.

И. Рысс

9В46. Комплексы молибдена со степенью окисления нуль с двутретичными фосфинами. Chatt J., Watson H. R. Ditertiary phosphine complexes of molybdenum(0). «Proc. Chem. Soc.», 1960, July, 243 (англ.).—Нагреванием трех эквивалентов двутретичных фосфинов с $Mo(C_6H_6)_2$ (I) в запаянных трубках в атмосфере N_2 при 140° в течение времени до 50 час. достигнуто полное вытеснение C_6H_6. Перекристаллизацией продуктов из указанных ниже р-рителей получены $Mo\{C_2H_4[P(CH_3)_2]_2\}_3$ (II), $Mo\{o\text{-}C_6H_4[P(C_2H_5)_2]_2\}_3$ (III) и $Mo\{C_2H_4[P(C_6H_5)_2]_2\}_3$ (IV). Бледно-желтые кристаллы II (из C_6H_6), т. пл. 397° (разл.), мало растворимы в органич. р-рителях, сублимируются в вакууме при 280°. Красно-черные иглы III (из ацетона), т. пл. 236,5°, очень хорошо растворимы в C_6H_6 и петр. эфире. Блестящие красно-оранжевые кристаллы IV (из C_6H_6), т. пл. 281,5° (разл.), умеренно растворимы в C_6H_6. II—IV диамагнитны, окисляются на воздухе, устойчивы в углеводородных р-рах (в атмосфере N_2), разлагаются полярными р-рителями. В описанных условиях I не

реагирует с $P(C_6H_5)_3$; с $P(CH_3)_3$ образуется очень неустойчивое желтое твердое в-во. I устойчив при атмосферном давлении до 150°. $Cr(C_6H_6)_2$ не реагирует с двутретичными фосфинами даже при т-рах $> 200°$. И. Рысс

9В47. Получение 9-вольфрамобериллиевой кислоты. Brown D. H. The preparation of 9-tungstoberyllic acid. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 1—2, 129—132 (англ.).—Для получения 9-вольфрамобериллиевой к-ты (I) водн. р-р $BeSO_4$ медленно добавляли к нагретому почти до кипения водн. р-ру Na_2WO_4. Выпадающий вначале осадок постепенно растворялся. Образовавшийся р-р подкисляли 1 н. H_2SO_4 (II) до pH 3, т-ра поддерживалась равной $\sim 90°$. Р-р упаривали до ~ 150 *мл* и оставляли на несколько дней. Выпавший паравольфрамат Na отфильтровывали, а к р-ру добавляли эфир и 12 н. II для удаления метавольфрамовой к-ты (в виде эфирного комплекса). Затем водн. слой нагревали и через него пропускали ток N_2 для удаления эфира. Из водн. слоя экстрагировали I амиловым спиртом. Промывкой водой экстракта получен водн. р-р I; выход по W $\sim 60\%$. В свободном состоянии I выделить не удалось из-за ее неустойчивости. Водн. р-р I использован для получения солей. Получены соли I с гуанидином $3(CN_3H_6)_2O \cdot BeO \cdot 9WO_3 \cdot 3H_2O$, пиридином $2,5(C_5NH_6)_2O \cdot BeO \cdot 9WO_3 \cdot 3H_2O$, свинцом $3PbO \cdot BeO \cdot 9WO_3 \cdot 35H_2O$ (III), серебром $3Ag_2O \cdot BeO \cdot 9WO_3 \cdot 14H_2O$ (IV), хинином, бруцином, нитроном, цинхонином. Соли NH_4, K и Na сильно растворимы в воде и их трудно выделить в чистом виде. Очистка II и IV может быть произведена дробной кристаллизацией. Относительно высокое содержание H_2O в III и IV не специфично и зависит от условий получения последних. Соли I термически неустойчивы и начинают разлагаться при т-ре $\sim 100—120°$. Ю. Муромский

9В48. Фотохимическое получение пиридин- и анилин-пентакарбонилвольфрама и дипиридин-тетракарбонилвольфрама. Strohmeier W., Gerlach Kl., Matthias G. Photochemische Darstellung von Pyridin- und Anilin-pentacarbonylwolfram sowie Dipyridintetracarbonylwolfram. «Z. Naturforsch.», 1960, **15b**, № 9, 621—622 (нем.).—При УФ-облучении р-ра $W(CO)_6$ (I) и пиридина (Py) в тетрагидрофуране, продолженном до отщепления 1 моля CO, образуется смесь $W(CO)_5Py$ (II) и $W(CO)_4Py_2$ (III) в отношении 2 : 1; описаны условия их разделения. II и III гидрофобны, устойчивы на воздухе, желтого цвета, растворимы в спирте и ацетоне. II хорошо растворим в C_6H_6, растворим в петр. эфире; II сублимируется в высоком вакууме при $\sim 80°$, т. пл. 114°. III мало растворим в C_6H_6, нерастворим в петр. эфире; III не может быть сублимирован, т. разл. $\sim 120°$. При УФ-облучении смеси I и Py в тетрагидрофуране, продолженном до отщепления 2 молей CO, получается только III. Желтый гидрофобный $W(CO)_5 \cdot C_6H_5NH_2$ (IV), т. разл. 115—117°, выделен из продуктов УФ-облучения р-ра I и анилина в тетрагидрофуране до отщепления 1 моля CO; IV хорошо растворим в C_6H_6, ацетоне и анилине, плохо растворим (~ 1 *г/л*) в петр. эфире. И. Рысс

9В49. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования уранила с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Козлов А. Г., Крот Н. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 1959—1963.—Оптическая плотность р-ров (μ 0,1), содержащих $UO_2(NO_3)_2$ ($2 \cdot 10^{-3}$ *M*) и ЭДТА ($1,2 \cdot 10^{-3}—5 \cdot 10^{-2}$ *M*), при 24°, определялась как функция pH. Вычислены показатели констант нестойкости для комплексов $[(UO_2)_2Y]$ (p*K* 15,2 $\pm$ 0,3 при pH ~ 2), $[UO_2Y]^{2-}$ (p*K* 10,4 $\pm$ 0,3 при pH 3—6). Выделены кристаллич. соединения $[(UO_2)_2Y]nH_2O$ и $K_2[UO_2Y] \cdot nH_2O$. М. Ф.

9В50. Роданидные соединения уранила. Марков В. П., Траггейм Е. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 7, 1467—1473.—Описано получение $UO_2(CNS)_2 \cdot 3H_2O$, $(C_{10}H_8N_2H_3)_3 \cdot UO_2(CNS)_5$, $(C_{13}H_9NH)_3 \cdot UO_2(CNS)_5$, $[(C_2H_5)_3N]_3 \cdot UO_2(CNS)_5$. Исследована растворимость полученных соединений, их термич. разложение, определена их мол. электропроводность в воде и в CH_3OH. Полученные соединения представляют собой комплексы с малоустойчивой внутренней сферой. Устойчивость последней повышается в CH_3OH. М. Ф.

9В51. Роданосоединения уранила. Марков В. П., Траггейм Е. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 7, 1493—1501.—Описано получение $NH_4[UO_2(CNS)_3 \cdot 2H_2O]$ (I), $K[UO_2(CNS)_3 \cdot 2H_2O]$ (II), $Rb[UO_2(CNS)_3 \cdot 2H_2O]$ (III), $(NH_4)_2[UO_2(CNS)_4 \cdot 2H_2O]$ (IV), $Cs_3[UO_2(CNS)_5]$ (V). Соединения I—V растворимы в воде, спирте, ацетоне, эфире, нерастворимы в бензоле и толуоле. Определена термич. устойчивость I—V и их мол. электропроводность в воде и в CH_3OH. Установлена малая устойчивость комплексов в воде и несколько бо́льшая — в CH_3OH. Предполагается, что координационное число уранила в I, II, III, V равно 6, причем роданогруппы связывают 2 иона уранила, занимая мостиковое положение. М. Ф.

9В52. Изучение комплексов уранила с ацетил-*n*-крезоловой кислотой. Agrawal S. P., Aggarwal R. C., Srivastava T. N. A study on the uranyl complexes of acetyl-p-cresotic acid. «J. prakt. Chem.», 1960, **11**, № 1-2, 35—39 (англ.).—Спектрофотометрически исследована система уранилнитрат — ацетил-*n*-крезоловая к-та — вода. Установлено существование одного комплекса типа 1:1, что подтверждено результатами измерений pH. Из спектрофотометрич. данных найдено значение константы образования этого комплекса, равное $5,10 \cdot 10^2$. В. Волков

9В53. О комплексной природе уранатов. Черняев И. И., Головня В. А., Эллерт Г. В. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 7, 1481—1492.—На основании обобщения обширного эксперим. материала, опубликованного авторами и полученного ранее, выдвинуто новое представление о составе и строении уранатов. Отмечается, что ион уранила — типичный ион-комплексообразователь, способный образовывать генетич. ряды комплексных соединений на основе проведения р-ций внутрикомплексных замещений. Уранаты, осаждаемые из р-ров, авторы относят к генетич. ряду аквогидрокомплексов. Из генетич. ряда гидроксоаквокомплексов UO_2^{2+}, в который теоретически должно входить 12 типов соединений, выделено 5 (с отношениями OH : U = 0,5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1). Существование двух невыделенных членов этого ряда (с отношениями OH : U = 1,5 : 1 и 2,5 : 1) в р-ре доказано физ.-хим. методами. Соединения с отношениями OH : U, равными 3,5 : 1, 4,5 : 1, 5 : 1, 5,5 : 1 и 6 : 1, не получены, но отмечена широкая аналогия генетич. ряда гидроксокомплексов с генетич. рядом фторокомплексов UO_2^{2+}, для которого синтезировано 10 из 12 теоретически ожидаемых членов ряда. Из числа синтезированных гидроксокомплексов соединение $K_3[UO_2(OH)(CO_3)_2(H_2O)]$ получено взаимодействием $[UO_2(OH)_2(NH_2OH)_2H_2O]$ и K_2CO_3 с последующим добавлением $(CH_3)_2CO$. Соединение $(NH_3)_3[(UO_2)_2(OH)(CO_3)_3(H_2O)_5]$ (I) синтезировано взаимодействием $UO_2(NO_3)_2$ (II) с избытком $(NH_4)_4[UO_2 \cdot (CO_3)_3]$ (III). Получены также соединения этого типа с Ba, Ag и Tl взаимодействием I с растворимыми солями этих элементов. При взаимодействии эквимолярных кол-в II и III и последующем добавлении C_2H_5OH выделен осадок $(NH_4)[UO_2 \cdot (OH)CO_3(H_2O)]$ IV. Взаимодействием IV с солями Ba, Ag, Tl получены подобные соединения этих элементов. Другие соединения ряда гидроксокомплексов UO_2^{+} синтезировались по описанным в литературе методикам. Высказаны предположения о строении выделенных соединений. Структура $[UO_2(OH)_2 \cdot (H_2O)_4]$, по-видимому, может быть представлена в виде додекаэдра, в центре которого находится атом U, причем 6 вершин, лежащих в одной плоскости, заняты 2 группами OH и четырьмя H_2O и 2 вершины заняты атомами O уранила. Аналогично

строение, по-видимому, имеют соединения типа $M[UO_2(OH)_3(H_2O)_3]$. Строение соединений типа $M[(UO_2)_2 \cdot (OH)_5(H_2O)_6]$, вероятно, может быть представлено в виде двух подобных додекаэдров, имеющих общую вершину или ребро с общими 1, 2 или 3 OH группами. Исходя из полученных данных, а также из результатов С. А. Брусиловского (РЖХим, 1959, № 4, 11022), показавшего невозможность образования полимерных цепочек UO_2^{2+}, содержащих более чем 2 атома U(+6), авторы отмечают неправильность взглядов Саттона на механизм гидролиза UO_2^{2+} (Sutton J. «J. Chem. Soc., Suppl. Iss.», 1949, № 2, 275), согласно которым гидролиз UO_2^{2+} сопровождается образованием многоядерных соединений. В. Шмидт

9В54. **Устойчивость смешанных комплексов аминополикарбоновой кислоты и перекиси водорода. I. Устойчивость комплекса Fe(3+) — 1,2-диаминоциклогексантетрауксусная кислота — H_2O_2.** Beck Mihály, Csiszár Béla. Az amino-polikarbonsav-hidrogénperoxid vegyes komplexek stabilitása. I. Az Fe(III) — 1,2-diaminociklo hexántetraecetsav — H_2O_2 komplex stabilitása. «Magyar kém. folyóirat.», 1960, **66**, № 7, 259—262 (венг.; рез. англ.).—Спектрофотометрически, по изменению поглощения с pH, изучена устойчивость смешанного комплекса Fe(3+) — 1,2-диаминоциклогексантетрауксусная к-та — H_2O_2. Константа равновесия комплекса равна 741. Из резюме авторов

9В55. **О существовании *цис*- и *транс*-диакво-*бис*-диметилглиоксиматокобальтисолей.** Аблов А. В., Филиппов М. П., Самусь Н. М. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 3, 575—577.—Найдено, что кривые поглощения света $K[Co(DH)_2(OH)_2] \cdot 3H_2O$ (I), $[CoH_2O(DH)_2(OH)] \cdot H_2O$ (II) (РЖХим, 1958, № 7, 20893), снятые в достаточно кислой среде, обеспечивающей их полный переход в диаквосоединения, не совпадают друг с другом. Две разные кривые поглощения света получены также при снятии спектров I и II в достаточно щел. среде, обеспечивающей в обоих случаях наличие только дигидроксоанионов. Приведенные факты заставляют предположить существование двух форм иона $[Co(DH)_2(OH)_2]^-$ и соответственно двух форм иона $[Co(H_2O)_2(DH)_2]^+$. Сходство кривых поглощения, снятых при различных pH, I и *трис*-диметилглиоксиматокобальта (III), описанного ранее (РЖХим, 1955, № 6, 9372), приводит к заключению, что оксимидные остатки в I и III расположены сходным образом и 2 гидроксильные группы I находятся в *цис*-положении. При спектрофотометрич. изучении изменений II в щел. р-ре найдено, что постепенно при обыкновенной т-ре, быстрее при нагревании, *транс*-форма переходит в *цис*-форму. $1,6[Co(H_2O)_2(DH)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (IV) и $1,6[Co(H_2O)_2(DH)_2]ClO_4 \cdot 5H_2O$ (V) синтезированы растворением II в к-тах. Кристаллы IV желто-коричневого, а кристаллы V желтого цвета. Кривые поглощения IV и V в кислой среде полностью совпадают с кривой поглощения II, снятой в кислой среде. Дебаеграмма IV отличается от дебаеграммы красного *цис*-$[Co(H_2O)_2(DH)_2]NO_3$ (РЖХим, 1958, № 7, 20893). А. Аблов

9В56. **К кинетике реакций разложения комплексных кобальтиоксалатов в водных растворах.** Murgulescu I. G., Oncescu T. Zur Kinetik der Zersetzungsreaktionen von komplexen Kobalt(III)-Oxalaten in wässerigen Lösungen. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1960, **214**, № 3-4, 338—352 (нем.).—Кинетика темнового разложения кобальтиоксалатов в водн. р-рах изучена спектрофотометрически по поглощению при 574 *мμ*. Разложение $Co(Ox)_2(H_2O)_2^-$ (I), где $Ox = C_2H_4$, описываемое суммарным ур-нием $2I \rightarrow 2CoOx + Ox^{2-} + 2CO_2 + 4H_2O$, является р-цией 1-го по отношению к I порядка, скорость которой не зависит от конц-ий Ox^{2-} и небольшого избытка H^+. Принято, что скорость р-ции v определяется процессом $I \rightarrow CoOx + Ox^- + 2H_2O$, за которым следует быстрая р-ция $I + Ox^- \rightarrow CoOx + Ox^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O$. Константа скорости ($k_1$), соответствующая ур-нию $-d[I]/dt = 2k_1[I]$, где t — время, при 16, 25 и 33° равна $0{,}287 \cdot 10^{-4}$, $0{,}890 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}92 \cdot 10^{-4}$ сек., энергия активации $E = 18$ *ккал/моль* и энтропия активации $\Delta S^{\neq} = -17{,}42$ энтр. ед. (при 25°). Разложение $Co(Ox)_2OH \cdot H_2O^{2-}$ (II) протекает как р-ция 1-го порядка по суммарному ур-нию $3II \rightarrow Co(CH)_3 + 2Co(Ox)_2^{2-} + Ox^{2-} + 2CO_2 + 3H_2O$; принято, что определяющей v стадией является $II + H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + 2Ox^{2-} + 2H^+$; соответствующая ур-нию $-d[II]/dl = 3k_2[II][H_2O]$ величина k_2 при 60, 70 и 80 соответственно равна 0,00130, 0,00284 и 0,00637 *см*^{3}*моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, $E = 18{,}61$ и $\Delta S^{\neq} = -18{,}45$ (для 70°). Разложение $Co(Ox)_3^{3-}$ (III) по суммарному ур-нию $2III = 2Co(Ox)_2^{2-} + Ox^{2-} = 2CO_2$ также является р-цией 1-го порядка, но катализируется ионами H^+. Принято, что в нейтр. среде имеется равновесие $III + H_2O \rightleftarrows Co(Ox)_2OC_2O_3 \cdot H_2O^{3-}$ (IV), константа равновесия которого равна K, а v определяется стадией $IV \rightarrow Co(Ox)_2^{2-} + Ox^- + H_2O$, константа скорости которой равна k; за ней следует процесс $III + Ox^- \rightarrow Co(Ox)_2^{2-} + Ox^{2-} + 2CO_2$. Кинетич. ур-ние р-ции: $-d[III]/dt = 2k_0[III][H_2O]$, где $k_0 = Kk$. При 50, 60 и 70° величины k_0 равны соответственно $1{,}53 \cdot 10^{-4}$, $7{,}15 \cdot 10^{-4}$ и $12{,}56 \cdot 10^{-4}$ *см*^{3} *моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, E и $\Delta S^{\neq}$ (при 60°) равны 30,85 *ккал/моль* и —17,42 *энтр. ед.* Принято, что в кислой среде имеется 2-е равновесие $III + H_3O^+ \rightleftarrows Co(Ox)_2OxH \cdot H_2O^{2-}$ (V), а v определяется разложением IV и V; наблюдаемая константа скорости $k_r = k_0 + k_m[H_3O^+]$, где k_m может быть приближенно выражена через константы скорости разложения V (ka_2) и равновесия (K_a) образования V из III и H_3O^+: $k_m = k_{a2}K_a/[H_2O]$. При 50, 60 и 70° k_m равны соответственно 0,0572, 0,1873 и 0,4800 *см*^{3} *моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, кажущиеся E и $\Delta S^{\neq}$ (при 60°) и равны 23,8 *ккал/моль* и —7,30 *энтр. ед.* Й. Рысс

9В57. **Исследование термического разложения комплексных соединений. I. Термическое разложение некоторых комплексных соединений гексамминкобальтиряда в атмосфере аммиака.** Kékedy L., Kröbl P., Szurkos A., Kékedy E. Contribuţii la studiul descompunerii termice a combinaţiilor complexe. I. Descompunerea termică a unor combinaţii complexe din seria hexammino-cobaltică in atmosferă deamoniac. «Studia Univ. Babeş — Bolyai. Chem.», 1958, **3**, № 4, 99—110 (рум.; рез. русск., франц.).—Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, № 3, 6388; РЖХимБх, 1958, № 16, 21442), изучено термич. разложение гексамминкобальтихлорида, -бромида, -йодида, -оксалата, -хромата, -сульфата, -фосфата и карбоната в атмосфере NH_3. Сняты термограммы, и показано, что у соединений с одинаковой внутренней координационной сферой устойчивость понижается с ростом аниона, находящегося во внешней сфере комплекса. По резюме авторов

9В58. **Ориентационные эффекты при октаэдрической акватации.** Ingold Christopher, Nyholm R. S., Tobe M. L. Orienting effects in octahedral aquation. «Nature (Eugl.», 1960, **187**, № 4736, 477—480 (англ.).—Рассмотрены литературные данные по скоростям акватации октаэдрич. комплексов и соотношению образующихся изомеров для р-ций типа $[CoEn_2AX]^+ + H_2O \rightarrow [COEn_2AOH_2]^{2+} + X^-$ при $X = Cl$ (*цис*- и *транс*- к A), Br и NO_2 и $A = OH$, N_3, Cl, NCS, NH_3^+, OH_2^+, NO_2. В перечисленном ряду «ориентирующих» лигандов A (при данном X и данном стереохим. соотношении между X и A (*цис*- или *транс*-)) скорость акватации сначала быстро падает, а затем быстро возрастает. Авторы сопоставляют это с тем, что в указанном ряду A возрастает оттягивание электронов от металла (или уменьшается передача электронов металлу). Предполагается, что восходящая и нисходящая части кривых зависимости скорости от A соответствуют двум разным механизмам. На нисходящей части для достижения переходного состояния требуется отход

электронов от места р-ции, к чему ведет отрыв лиганда, в соответствии с механизмом $S_N 1$. Вдоль восходящей части необходим перенос электрона к месту р-ции за счет подходящей молекулы воды и механизм бимолекулярный $S_N 2$. Для объяснения соотношения образующихся изомеров рассмотрены полярные свойства лигандов. По индуктивному электростатич. эффекту ($\pm I$) лиганды располагаются в ряд (по убывающей электроположительности): OH, $N_3 > Cl$, $NCS > NO_2 > NH_3^+$, $En^{1/2+} > OH_2^+$, причем у первых пяти лигандов имеется $+I$-эффект, а у OH_2^+ — I-эффект (NH_3^+ выбран за начало отсчета). I-эффект сказывается на всем комплексе, особенно на наиболее поляризуемых электронах соседнего атома, например на $3d_\varepsilon$-электронах Co, не занятых в связях. $+I$-эффект должен вызвать смещение этих электронов от металла (в направлениях между лигандами) и накопление электронов на лигандах, особенно на *транс*-лиганде. Авторы связывают с этим эффект *транс*-влияния. При этом должен облегчаться отход X и затрудняться приближение H_2O, так что $+I$-эффект способствует р-циям $S_N 1$ и затрудняет р-ции $S_N 2$, причем в *транс*-положении сильнее, чем в *цис*. Если у лиганда есть неподеленная пара, то она может перейти на свободную орбиту металла, освобождающуюся при отрыве X до того, пока еще не образована с водой. Таким $+E$-(электромерным)-эффектом в переходном состоянии обладает A в порядке OH, N_3, Cl, NCS. Этот эффект должен облегчать р-ции $S_N 1$, но не проявляется в р-циях $S_N 2$. При этом из-за ортогональности орбит $+E$-эффект может проявляться только от *цис*-, но не от *транс*-лигандов и может содействовать перегруппировке, при которой *транс*-лиганд переходит в *цис*-положение (для облегчения отрыва). Если у лиганда есть двойная связь, которая может превращаться в полярную с положительным концом вблизи металла, то на освободившуюся пустую орбиту могут переходить электроны из неподеленных $3d_\varepsilon$ пар металла ($-M$ (мезомерный)-эффект). Такая тенденция растет в ряду $N_3 < NO_2$. Это облегчает подход воды, т. е. р-ции $S_N 2$, и препятствует отрыву (р-ции $S_N 1$) и должно проявляться главным образом на *транс*-лигандах. Поскольку в органич. р-циях эффекты сопряжения($+E$ и $-M$) сильнее, чем I-эффекты, скорость $S_N 1$ должна быть максимальна при больших $+E$-эффектах, а скорость $S_N 2$ должна возрастать с усилением — М-эффекта, что согласуется с опытными данными. Как правило, акватация должна идти с сохранением конфигурации. Исключения могут составлять случаи, когда имеются группы с сильным $+E$-эффектом. Д. Дяткина

9В59. **Реакционная способность органической оксигруппы в β-положении к месту координации в комплексах трехвалентного кобальта.** Drinkard William C., Bauer Frederick H., Bailar John C., Jr. Reactivity of organic hydroxy groups β to the coördination site in cobalt (III) complexes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 2992—2994 (англ.).—Использована реакционная способность оксигруппы органич. лигандов в комплексных соединениях в связи с проблемой использования таких оксигрупп для получения неорг. полимеров. При попытке получения *трис*-(N-оксиэтилэтилендиамин)-кобальта (I) окислением смеси амина и $CoCl_2$ получен с выходом 17% *трис*-(этилендиамин)-кобальт, что указывает на разрыв связи C—N. Комплекс I получен вытеснением NH_3 и $Co(NH_3)_6^{3+}$ в водн. р-ре на паровой бане; р-ция заметно ускоряется при добавлении активированного угля. В виде хлорида I (красного цвета) легко растворяется в воде и спирте, осаждается из водн. р-ра только с анионом $Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-$ в виде пурпурного порошка. Красный цвет (в отличие от обычного желтого при координации 6N вокруг Co(3+)) указывает, по мнению авторов, на влияние групп OH на атом металла. Аналогично, вытеснением NH_3, получен *бис*-(N-оксиэтилдиэтилентриамин)-кобальт (II), также красного цвета (в виде хлорида). Группы OH в I и II не реагируют с HNO_3, тионилхлоридом, бензоилхлоридом и ацетилхлоридом, хотя координированные амины могут быть получены без изменения при разложении комплексов водн. р-ром H_2S. Эта необычная инертность групп OH также указывает на изменение характера OH в комплексе. При этом авторы считают маловероятным непосредственную координацию OH с Co повышением координационного числа до 9 или замену координированных групп NH_2 на OH (так как при этом обнаруживались бы свободные аминогруппы), а указывают на возможность образования водородной связи между группами OH и атомами водорода координированных с металлом групп NH_2. Предполагается, что при атаке положительным ионом (NO_2^+) или положительным центром реагента ($R_1R_2C^{\delta+} = O^{\delta-}$) электронной пары атома O группы OH расположение атома O вблизи положительного атома Co повышает энергию активации, что и обусловливает инертность группы OH. Изменение окраски объясняется индуктивным эффектом, обусловленным образованием водородной связи, нарушающим поле, создаваемое атомами N. С целью элиминирования влияния поля вокруг положительного иона получены нейтр. комплексы *трис*-(роданидо)-*бис*-(N-оксиэтилдиэтилентриамин)-кобальт и тринитро-ди-(N-оксиэтилдиэтилентриамин)-кобальт, но изучить реакционную способность OH в них не удалось, так как при действии всех перечисленных выше реагентов комплексы разлагаются. М. Дяткина

9В60. **Нитрозильные комплексы никеля.** Feltham R. D. Nickel nitrosyl complexes. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 3-4, 307—308 (англ.).—Описан метод получения комплекса $[(C_6H_5)_3P]_2NiNOBr$ (I) с т. пл. 203—209° (в вакууме). К р-ру $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$ в тетрагидрофуране прибавляют безводн. $NaNO_2$, кипятят 30 мин., фильтруют и упаривают р-р вдвое. При прибавлении *н*-гексана выделяется зеленое масло, которое отделяют декантацией и охлаждают. Выпавший осадок I отфильтровывают, промывают и сушат. В ИК-спектре I имеется сильная полоса NO при 1735 *см*$^{-1}$ и ряд полос до 700 *см*$^{-1}$, характерных для $(C_6H_5)_3P$. Кроме I получены и другие нитрозильные комплексы Ni, в том числе $(C_6H_5)_3PONNiOCH_3 \cdot 2CH_3OH$. И. Слоним

9В61. **Новый тип тетраэдрических комплексов двухвалентного никеля.** Cotton F. A., Goodgame D. M. L. New type of tetrahedral complex of nickel (II). «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2967—2968 (англ.).—Взаимодействие *м*-R_4NX, $(C_6H_5)_3P$ и NiX_2 в бутаноле получены комплексы $(R_4N)[(C_6H_5)_3PNiX_3]$ с $X = Br$ и $R = C_2H_5$ (I) или $X = J$ и $R = н\text{-}C_4H_9$ (II). В-во I зеленого цвета, магнитный момент I равен 3,66 μ_B и мол. электропроводностью 80 *ом*$^{-1}$ (0,001 M в CH_3NO_2). В спектре I обнаружены полосы 386 *мμ* (полоса переноса заряда) и 635, 675, 1050, 1150 и 1600 *мμ* (полосы *d-d*-переходов). II темно-красного цвета, магнитный момент 3,46 μ и мол. электропроводность 72 *ом*$^{-1}$. Авторы считают, что анионы $[(C_6H_5)_3PNiX_3]^-$ имеют тетраэдрич. конфигурацию. Невозможность уложить наблюдаемые полосы *d-d*-переходов в схему уровней в тетраэдрич. поле объясняется искажением правильной тетраэдрич. симметрии при замещении одной группы X на фосфин. По мнению авторов, полученные ранее (РЖХим, 1960, № 22, 87508) в-ва, которым приписываются ф-лы $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$ (в виде сольватов с *трет*-C_4H_9Br или 2 C_6H_5Br) представляют собой $[(C_6H_5)_3(трет\text{-}C_4H_9)P][(C_6H_5)_3PNiBr_3]$ и $[(C_6H_5)_4P](NiBr_4)$. М. Дяткина

9В62. **Координационные соединения хлорида палладия с олеиновой и элаидиновой кислотами.** Cuta F., Vydra F. Koordinationsverbindungen der Öl- und Elai-

dinsäure mit Palladiumchlorid. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 4, 967—976 (нем.; рез. русск.).—Изучено комплексообразование $PdCl_2$ с олеиновой (I), элаидиновой (II), стеариновой (III) к-тами и этиловым эфиром I (IV) в неводн. р-рителях. Р-ция $PdCl_2$, не растворяющегося в использованных р-рителях, с изученными лигандами ускоряется при введении в смесь сухого HCl. Спектрофотометрич. методом установлено образование комплексов $PdCl_2$ с I, II и IV с отношением $PdCl_2$: лиганд = 1 : 1. Криоскопически показано, что комплексы $PdCl_2$ с I и IV — димеры в бензольных р-рах. Сопоставление ИК-спектров поглощения (700—3300 *см*$^{-1}$) р-ров чистых I—IV в CS_2 со спектрами аналогичных р-ров в присутствии $PdCl_2$ свидетельствует о том, что в образующихся комплексных соединениях атом Pd связан с двойными связями в молекулах лигандов. Сохранение двойных углерод-углеродных связей в молекулах лигандов подтверждается р-цией присоединения J_2 к I, освобождающейся при разложении комплекса под действием HCl, пиридина или KCN. Для изученных комплексов предложена структурная ф-ла, в которой 2 атома Pd связаны двумя мостиковыми атомами Cl, а каждая из молекул лигандов, карбоксильные группы которых ассоциированы через водородные связи, присоединена к атомам Pd двойной углерод-углеродной связью.

K. Kámen

9В63. Комплексные соединения платины с нитрилами. Головня В. А., Ни Цзя-цзянь. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1474—1480.—Показано, что при р-циях $K_2[PtCl_4]$ или $(NH_4)_2[PtCl_4]$, и $K_2[PtBr_4]$ (I) или $(NH_4)_2[PtBr_4]$ с нитрилами CH_3CN (II), C_2H_5CN (III), C_3H_7CN, C_4H_9CN и C_6H_5CN в водн. р-рах образуются соединения типа $[Pt \cdot 2RCN \cdot 2X]$, где X = Cl, Br. Получить этот тип соединений из солей $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ или $[PtJ_4]^{2-}$ не удалось. Синтезированы следующие нитрильные соединения 2-валентной платины: $[Pt \cdot 2CH_3CN \cdot 2Br]$ (IV), $[Pt \cdot 2C_2H_5CN \cdot 2Br]$ (V), $[Pt \cdot 2C_4H_9CN \cdot 2Br]$ (VI), $[Pt \cdot 2C_3H_7CN \cdot 2Cl]$ (VII), $[Pt \cdot 2C_4H_9CN \cdot 2Cl]$ (VIII), $[Pt \cdot 2C_6H_5CN \cdot 2Cl]$ (IX), $[Pt \cdot 2C_3H_7CN \cdot 2Br]$ (X), $[Pt \cdot 2C_6H_5CN \cdot 2Br]$ (XI), $[Pt \cdot 2CH_3CN \cdot 2Cl]$ (XII), $[Pt \cdot 2C_2H_5CN \cdot 2Cl]$ (XIII). Кристаллы IV выделялись после стояния смеси, полученной при добавлении небольшого избытка II к насыщ. водн. р-ру I. Кристаллы V выделялись при длительном (несколько суток) стоянии смеси, полученной добавлением III к насыщ. р-ру I. Подобным способом получены X, VI и XI. Метод синтеза VII, VIII и IX отличался тем, что компоненты исходной смеси, запаянные в пробирках, непрерывно перемешивались в течение 20—30 дней. IV — XIII окрашены в желтый цвет. С помощью р-ции Курнакова показано, что они имеют *цис*-строение. IV—VII и IX—XIII нерастворимы в H_2O и C_2H_5OH, V — XIII растворимы в $CHCl_3$, $CHBr_3$ и $(CH_3)_2CO$. Неэлектролитный характер IV—XIII показан измерениями электропроводности р-ров VI и VIII в CH_3OH. Электропроводность этих р-ров растет во времени и несколько выше для VI, чем для VIII, что свидетельствует о более высокой способности Br, чем Cl, вымываться из внутренней сферы изученных соединений. Определены показатели преломления IV, V, VII, VIII, IX, XII, XIII. При действии HCl или HBr IV—XIII превращаются в тетрацидоплатоаты. Скорость р-ции расщепления к-той у различных соединений различна. При действии HCl р-ции расщепления XII, XIII, VII, VIII и IX заканчивались соответственно за 30, 16, 65, 230 мин. и 12 час. Получены кривые нагревания IV—XIII. Показано, что при нагревании нейтральные группы отщепляются при более низких т-рах, чем Cl^- и Br^-.

В. Шмидт

9В64. Новые пути получения гидридо- и карбонильных комплексов переходных металлов. Chatt J., Shaw B. L. A novel route to hydrido and carbonyl complexes of transition metals. «Chemistry and Industry», 1960, № 29, 931 (англ.).—При кипячении комплексов переходных металлов с третичными фосфинами или арсинами с KOH или Na_2CO_3 в спиртах получаются гидридокомплексы, а также карбонилы. Таким путом из $PtCl_2[P(C_2H_2)_3]_2$ с KOH получены *транс*-$PtHCl \cdot [P(C_2H_5)_3]_2$ (выход 85%) и ацетальдегид. Аналогично из $IrCl_3[P(C_2H_5)_3]_3$, т. пл. 111—114°, получен $IrHCl_2 \cdot [P(C_2H_5)_3]_3$ (I), выход 90%, т. пл. 81—84°, желтого цвета, диамагнитный, дипольный момент 2,55 *D*, частота вал. кол. (ν) Ir—H 2114 *см*$^{-1}$, хим. сдвиг H (при Ir) $17{,}9 \cdot 10^{-6}$ (относительно H_2O). При стоянии I превращается в белый изомер, т. пл. 99—100°, дипольный момент 8,0 *D*, ν_{Ir-H} 2213 *см*$^{-1}$, хим. сдвиг 27. Из $[Ru_2Cl_3][P(C_2H_5)_2(C_6H_5)]_6Cl$ с KOH в C_2H_5OH получен $RuHCl(CO) \cdot [P(C_2H_5)_2(C_6H_5)]_3$, т. пл. 102,5—103,5° (предположительно с выделением CH_4), с интенсивными ИК-полосами 1901, 1886 и 1858 *см*$^{-1}$ (CO и Ru—H), а из него с разб. HCl получен $RuCl_2(CO) \cdot [P(C_2H_5)_2 \cdot (C_6H_5)]_3$, т. пл. 232—250° (разл.), который при кипячении с KOH дает $RuHCl(CO)[P(C_2H_5)_2(C_6H_5)]_3$. Из $RbCl_3[P(C_2H_5)_3]_3$ с KOH с последующим подкислением получен $RhCl(CO)[P(C_2H_5)_3]_2$, т. пл. 75—76°. При кипячении в аллиловом спирте карбонилокомплексы образуются и без добавления KOH; таким образом из $RhCl_3[P(C_2H_5)_2(C_6H_5)]_3$ получен $RhCl(CO) \cdot [P(C_2H_5)_2(C_6H_5)]_2$. При кипячении $IrCl_3[P(C_2H_5)_2(C_6H_5)]_3$ в аллиловом спирте с KOH получен карбонил Ir, содержащий предположительно «аллильную» группу, как в аллильных комплексах Pd.

М. Дяткина

9В65. Соединение салициловой, гентизиновой и салицилуровой кислот с катионами тяжелых металлов. Pecci Joseph, Foye William O. The avidity of salicylic, gentisic, and salicyluric acids for heavy metal cations. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 7, 411—414 (англ.).—Потенциометрически изучено поведение салициловой, гентизиновой и салицилуровой к-т в присутствии катионов ряда металлов. Показано, что Cu^{2+}, Fe^{3+} и Al^{3+} образуют с указанными к-тами устойчивые внутрикомплексные соединения. Для ионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} и Ag^{+} доказательств образования комплексов не получено. Определены константы устойчивости комплексов Cu^{2+}, Fe^{3+} и Al^{3+}.

Из резюме авторов

9В66. Исследования координационных соединений. XVIII. Константы образования солей некоторых металлов с оксихинонами. Kido H., Fernelius W. Conard, Haas C. G., Jr. Studies on coordination compounds. XVIII. Formation constants of some metals salts of hydroxyquinones. «Analyt. chim. acta, 1960, 23, № 2, 116—123 (англ.; рез. франц., нем.).—Определены константы диссоциации ряда оксихинонов и окси-γ-пиронов в 75%-ном (по объему) диоксане при 30°: 2-окси-1,4-нафтохинон (I), 2-окси-3-метил-1,4-нафтохинон (II), 2-окси-3-(3′-метилкротил)-1,4-нафтохинон (III), 5-окси-1,4-нафтохинон (IV), 1-оксиантрахинон (V), 1,2-диоксиантрахинон (VI), 1,8-диоксиантрахинон (VII), 1,2-диокси-3-нитроантрахинон (VIII), 1,2,7-триоксиантрахинон, койевая к-та (IX), хлоркойевая к-та (X), 3-оксифлавон (XI), и вычислены константы образования комплексов I—V, VII, IX—XI с 2-валентными металлами. Сняты ИК-спектры поглощения I—VIII, IX—XI, 1,3-диоксиантрахинона, 1,2,7-триоксиантрахинона, 1,8-диоксиантрона, 1,8—10-триоксиантрона. Отмечена значительно большая кислотность соединений, в которых водородная связь между карбонильной и оксигруппой замыкает 5-членный цикл, сравнительно с соединениями, имеющими аналогичный 6-членный цикл, что объясняется различием в прочности водородной связи в 5—6-членных циклах и влиянием смежного карбонила. Устойчивость комплексов с каким-либо металлом тем выше, чем слабее кислотность (в пределах определенного класса соединений). Устойчивость комплексов, образуе-

мых металлами с одним и тем же соединением, уменьшается в ряду: $UO_2 > Cu > Zn, > Be > Ni > Co > Mn, Cd$. Обсуждается влияние образования циклов с водородной связью на смещение частот полос поглощения окси- и карбонильной групп. Сообщение XVII см. РЖХим, 1960, № 2, 4351. М. Ф.

9В67. **Константы устойчивости комплексов различных металлов с 2-оксиметилнафтимидазолами.** Lane Thomas J., Quinlan Kenneth P. Stability constants of various metal ions with the 2-hydroxymethylnaphthimidazoles. «J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, № 12, 2997—2999 (англ.).—Методом потенциометрич. титрования со стеклянным электродом в 50%-ном (по объему) диоксане при 25° определены константы кислотной диссоциации (отдельно для OH- и NH-групп) двух изомерных лигандов: 2-оксиметилнафт-[1,2]-имидазола (I) и 2-оксиметилнафт-[2,3]-имидазола (II); найдены значения pK_{NH} I 4,44 ± 0,2; II 4,50 ± 0,2; pK_{OH} I 12,93; II 12,30. Определены константы образования ($\lg K_1$) комплексов I и II с Cu^{2+} (I 8,94, II 9,70), Ni^{2+} (II 6,89), Co^{2+} (I 5,93, II 8,98), Mn^{2+} (II 7,05), Zn^{2+} (II 6,81), La^{3+} (I 7,70, II 7,41). Бо́льшую устойчивость комплексов металлов с II, чем с I, авторы объясняют различиями в электронной структуре изомеров. Комплексы с Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+} малоустойчивы. Выделен в твердом виде комплекс II с медью состава II : Cu = = 1 : 1. М. Ф.

9В68. **Карбонильные соединения металлов с ненасыщенными углеводородами.** Pauson P. L. Hydrocarbon metal carbonyls. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Sept., 297—305 (англ.).—Обзор. Библ. 30 назв.

9В69. **Необычные координирующиеся агенты. I. P,P,P′,P′-тетраэтилендифосфин.** Wymore C. Elmer, Bailar John C., Jr. Uncommon co-ordinating agents. I. P,P,P′,P′-tetraethylethylenediphosphine. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 1-2, 42—54 (англ.).—При пропускании сухого PH_3 в р-р Na в жидком NH_3 в атмосфере N_2 при —78° с последующим добавлением C_2H_5Br и затем р-ра $NaNH_2$ в жидком NH_3 и $ClCH_2$-CH_2Cl, растворением образовавшихся солей в воде и эфире (свободных от O_2), промыванием эфиром и выпариванием эфира получен $(C_2H_5)_2PCH_2CH_2P(C_2H_5)_2$ (TEP), выход 54%, желтая жидкость, дающая с HJ дийодгидрат, т. пл. 181—183° (не полностью). Взаимодействием солей металлов в спирто-водн. смесях с TEP получены комплексы $[Co(TEP)_2X_2]X$ (I) с X = Cl, Br, J (из которых комплексы с X = Cl и J диамагнитны, а комплекс с X = Br слабо парамагнитен), $Co(TEP)_2J_2$ (II) (в отсутствие воздуха), $[Co(TEP)_2](CoBr_4)$ (III), $Ni(TEP)X_2$ (IV) с X = Cl и Br, $[Ni(TEP)_2]\cdot(ClO_4)_2$ (V), $Ni[TEP)Br_3$ (VI), $[Cu(TEP)_2][Cu(TEP)J_2]$, $[Ag(TEP)_2]AgJ_2$, $JAu(TEP)AuJ$ (VII), $J_3Au(TEP)AuJ_3$ (VIII), $Zn(TEP)Br_2$ (IX), $Cd(TEP)Br_2$ (X), $Cd_3(TEP)_2Br_6$ (XI), $Hg(TEP)Br_2$, $Pd(TEP)Cl_2$, $Pb(TEP)Br_2$, $[Pb(TEP)_2(ClO)_4]_2$. Комплексы I проводят ток в $C_6H_5NO_2$ с электропроводностью несколько большей, чем для 1 : 1-электролита. Предполагается, что в комплексных октаэдрич. катионах два атома галогена находятся в *транс*-положении. II окисляются в I. Комплекс II также является 1 : 1-электролитом, так что он содержит катион $Co(TEP)_2J^+$ с координационным числом (КЧ) Co, равным 5 (если шестое координационное место не занято молекулой р-рителя). Магнитный момент II равен 2,2 μB, что отвечает наличию одного неспаренного электрона и большой орбитальной составляющей, но для катиона II предполагается тетрагон. структура с молекулами TEP в основании. Магнитный момент III равен 3,7 μ_B; предполагается, что это значение является средним из моментов тетраэдрич. $CoBr_4^{2-}$ (4,7) и плоского $Co(TEP)_2^{2+}$ (2,3) в согласии с электропроводностью в $C_6H_5NO_2$ указывающей, что III является 2:2-электролитом. IV и V диамагнитны и, вероятно, плоские, а VI, получающийся окислением IV с X = Br, парамагнитен с магнитным моментом 2,0 μ_B, так что VI является, по-видимому, комплексом Ni(3+). Этот комплекс не электролит и, вероятно, в нем осуществляется КЧ 5 в р-ре и полимерная структура с КЧ 6 в твердом состоянии. Комплексам Cu и Ag приписана ионная структура на основании измерений электропроводности (1 : 1-электролиты). По тенденции образовывать с Cu и Ag комплексы с КЧ 4 TEP сходен с диарсинами. В комплексе VII, имеющем мол. вес, соответствующий указанной ф-ле, и являющемся неэлектролитом, TEP функционирует как мостик (с линейной конфигурацией связей Au), а в VIII вокруг Au имеется, вероятно, квадрат. IX и X — неэлектролиты, а XI формулируется, как смешанные кристаллы $2Cd(TEP)Br_2\cdot CdBr_2$. Отмечается, что по координационной способности TEP отличается от En и стоит ближе к диарсинам. Это, вероятно, связано со способностью P и As к образованию π-связей с металлом, что и обусловливает стабилизацию высоких степеней окисления в комплексах с TEP (напр. Ni(3+)). М. Дяткина

9В70. **Связь металлов с бензимидазолами.** Lane Thomas J., Quinlan Kenneth P. Metal binding of the benzimidazoles. «J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, № 12, 2994—2997 (англ.).—С целью выяснения влияния бензольных колец на комплексообразование имидазолов исследована способность к комплексообразованию бензимидазолов. Потенциометрич. методом измерены концентрационные константы диссоциации протонированного бензимидазола (pk равны 6,00 при 4°, 5,58 при 25° и 5,36 при 35°) и его производных: 2-метил (соответственно 6,96; 6,29 и 6,18), 2-этил (6,90; 6,27 и 6,14), 2-оксиметил (5,40 для H и 11,55 для OH при 25°) и 1-метил-2-оксиметил (соответственно 5,55 и 11,45) при ионной силе 0,16. Для первых трех в-в найдены $\Delta H°$, равные соответственно 8,7; 9,8 и 9,3 *ккал/моль*, так что теплоты диссоциации больше, чем для имидазола, и повышенная основность имидазолов является энтропийным эффектом. Потенциометрич. методом Бьеррума исследована ассоциация бензимидазола и его комплексов с Cu(2+), Ni(2+), Pb(2+), Co(2+), Zn(2+), La(3+), причем образование координационного соединения отмечено только в случае Cu(2+) с бензимидазолом и его 2-метилпроизводным. В предположении, что координационное число Cu равно 4, найдены ступенчатые константы комплексообразования (K) с бензимидазолом при 4° ($\lg K$ равны 3,82; 3,35; 2,86 и 2,4) и при 25° (3,43; 2,98; 2,5; 2,0) и ΔH для 1-й стадии комплексообразования —9,0 ± 1,0 *ккал/моль*. Это значение выше, чем для 4-метилимидазола, хотя $\lg K_1$ выше, так что пониженное значение $\lg K_1$ в случае бензимидазола обусловлено неблагоприятным энтропийным членом. Для 2-оксиметилбензимидазола и 1-метилпроизводного значения $\lg K_1$ при 25° равны 9,30 и 9,66. Для комплексов Cd с бензимидазолом и 2-метилпроизводным константы образования определены полярографич. методом. Для бензимидазола найдены значения $\lg K_1$, $\lg K_2$, $\lg K_3$ соответственно 2,00; 1,42 и 1,02. Полученные данные показывают, что бензимидазол образует менее прочные комплексы, чем имидазол, вследствие больших pk имидазолов и стерич. препятствий, создаваемых бензольными кольцами. Эти препятствия минимальны в комплексах с Cd, который образует тетраэдрич. комплексы. Комплексы с Cu(2+) не могут быть по стерич. причинам плоскими, а бензольные кольца должны быть выведены из плоскости (вероятно, вверх и вниз). Сопоставление данных по 2-окси- и 1-метил-2-оксибензимидазолам определенно показывает, что координация происходит через ненасыщ. атом N. М. Дяткина

9В71. **Сульфоксиды в качестве лигандов. I. Предварительные данные о комплексах металлов с сул**

фоксидами. Cotton F. A., Francis R. Sulfoxides as ligands. I. A preliminary survey of methyl sulfoxide complexes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 2986—2991 (англ.).—Взаимодействием соответствующих компонентов были получены следующие комплексы диметилсульфоксида (R) с BCl_3 (1 : 1); $AlCl_3$ (1 : 6); $Al(NO_3)_3$ (1 : 6); $SnCl_4$ (1 : 2); Mn(2+) (1 : 1 в виде перхлората), Fe(3+) в виде $(FeR_6)(ClO_4)_3R)$; Co(2+), Ni(2+), Zn(2+), Cr(3+) (все 1 : 6 в виде перхлоратов); Cu(2+) (1 : 4); $CoX_2 \cdot 3R$ (X = Cl и Br), $CoJ_2 \cdot 6R$; $NiCl_2 \cdot 3R$; $MnCl_2 \cdot 3R$; $MnBr_2 \cdot 2R$; $MnJ_2 \cdot 4R$; $FeCl_3 \cdot 2R$; $FeBr_3 \cdot 6R$; $CrCl_3 \cdot 3R$; $CuCl_2 \cdot 2R$; $CuBr_2 \cdot 2R$; $CuBr_2 \cdot 3R$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 2R$; $CuSO_4 \cdot 2R$; $PdCl_2 \cdot 2R$; $Zn(NO_3)_2 \cdot 2R$; $ZnCl_2 \cdot 2R$; $ZnBr_2 \cdot R$; $CdCl_2 \cdot R$; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2R$; $Th(NO_3)_4 \cdot 6R$; $Mn(ClO_4)_2 \cdot 3R \cdot 4H_2O$; $MnBr_2 \cdot 3R \cdot 6H_2O$. Рассмотрен вопрос о том, какой из возможных донорных атомов в R (O или S) осуществляет координационную связь. В соединениях $(MR_6)^+$ координация через S, по-видимому, невозможна из-за стерич. препятствий, создаваемых группами CH_3— и —O—, тогда как при координации через O препятствий нет. Комплексы с CoX_2 (X = Cl и Br) формулируются авторами как $(CoR_6)^{2+}(CoX_4)^{2-}$, так как магнитный момент $(CoR_6) \cdot (ClO_4)_2$ равен 5,01, а момент $CoCl_2 \cdot 3R$ составляет 4,83 μ_B, что отвечает среднему геометрическому из моментов $CoCl_4^{2-}$ и Co(2+) при координационном числе 6. Спектр $CoCl_2 \cdot 3R$ также является наложением спектров $CoCl_4^{2-}$ и CoR_6^{2+}. Аналогичное строение $(NiR_6)^{2+}(NiCl_4)^{2-}$ предполагается для комплекса Ni(2+) с тетраэдрич. анионом, так как этот комплекс имеет магнитный момент 3,65 μ_B, совпадающий со средним из моментов $(NiR_6)(ClO_4)_2$ (3,36) и ожидаемого момента $NiCl_4^{2-}$ (3,92). Для Cu характерно образование комплексов с 2R; третья молекула R в $CuBr_2 \cdot 3R$ легко выделяется при стоянии на воздухе. В комплексе с $PdCl_2$ частота вал. кол. S—O на 60 $см^{-1}$ выше, чем в свободном R, на основании чего предполагается, что в этом случае координация осуществляется через S. Показано, что R может заменять часть групп CO в карбонилах. М. Дяткина

9B72. Влияние карбоната на степень дисперсии и термическое поведение осажденной гидроокиси магния. Berak Józef M., Guczalski Romuald, Wójcik Jerzy, Zalwert Stefan. Wpływ węglanu na stopień dyspersji oraz zachowanie termiczne wytrącanego wodorotlenku magnezowego. «Przem. chem.», 1960, 39, № 5, 298—300 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследованы степень дисперсии и термич. поведение системы $Mg(OH)_2$ (I) — $MgCO_3$ (II). Осаждение I проводилось обработкой 5 н. р-ра $MgSO_4$ 5 н. (по иону Na^+) смесью р-ров NaOH и Na_2CO_3 при комнатной т-ре и сильном перемешивании. Осадок промывался до удаления иона SO_4^{2+}, после чего подвергался сушке в течение 24 час. при 110°. Содержание II в полученном продукте зависит от исходной конц-ии Na_2CO_3. Рентгенограмма продукта содержит только линии, отвечающие I; отсутствие спектра II указывает на аморфное состояние последнего. С увеличением содержания II в продукте растет ширина интерференционных линий, что указывает на возрастание степени дисперсии системы. Из термографич. кривых, полученных при скорости нагрева 10 град/мин., видно, что т-ра разложения продукта, независимо от содержания II, составляет ~360°. Подбором конц-ии Na_2CO_3 в исходном р-ре можно регулировать величину кристаллитов I, что имеет большое значение в произ-ве активных катализаторов. В. Левинсон

9B73. Восстановление α- и γ-окиси алюминия гидридом лития. Hagenmuller Paul, Debray Léon. Réduction des alumines α et γ par l'hydrure de lithium. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 23, 3847—3848 (франц.).—Взаимодействие Al_2O_3 с LiH приводит к образованию $LiAl_5O_8$, $LiAlO_2$, Al, LiAl, Li_2Al (α), Li_2Al (β), Li в зависимости от состава исходной реакционной смеси. На основании рентгенографич. и хим. анализов продуктов, образующихся при различных отношениях в исходной смеси, предложен механизм последовательного восстановления Al_2O_3: 1) образование жидкой фазы, по составу близкой к Li_2Al, в результате р-ции $16Al_2O_3 + 10LiH \rightarrow 2Li_2Al + 6LiAl_5O_8 + 5H_2$; 2) р-цией $16Al_2O_3 + 3Li_2Al \rightarrow 6LiAl_5O_8 + 5Al$ и $2LiAl_5O_8 + 3Li_2Al \rightarrow 8LiAlO_2 + 5Al$; 3) при $1 < Al_2O_3 : LiH < 8$: $2Al + 2LiH \rightarrow 2LiAl + H_2$ и $2LiAl + 2LiH \rightarrow 2Li_2Al(\alpha) + H_2$; при охлаждении $Li_2Al(\alpha) \rightarrow Li_2Al(\beta)$; 4) $2LiAl_5O_8 + 6LiAl \rightarrow 8LiAlO_2 + 8Al$. При отношении $Al_2O_3 : LiH > 8$ образуется твердый р-р Al в Li; восстановление α-Al_2O_3 начинается при 530°; γ-Al_2O_3 при 450°. Относительная легкость восстановления γ-Al_2O_3 объясняется сходством его структуры со структурой пентаалюмината: в процессе р-ции атомы Li внедряются в тетраэдрические и октаэдрические пустоты, образованные кислородной решеткой γ-Al_2O_3.
Ю. Варшавский

9B74. Влияние кислорода и перекиси водорода на окисляющее действие азотистой кислоты. Johnson A., Lockett A. P. The effect of oxygen and hydrogen peroxide on the oxidising action of nitrous acid. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 218 (англ.).—Ускоряющее действие кислорода на процесс окисления некоторых органич. в-в (сульфокислот фенола, муравьиной к-ты и др.) р-ром HNO_2 авторы объясняют первоначальным восстановлением O_2 до $\cdot HO_2$ и H_2O_2. Эти перекисные соединения с HNO_2 образуют HOONO, которая, распадаясь, дает радикалы ·OH, окисляющие органич. в-во и инициирующие цепную р-цию. Развитие цепи идет по р-циям: $HONO + ONO\cdot \rightarrow HOONO + NO$ и $ONO \rightarrow \cdot NO_2$, обрыв цепи: $\cdot HO + \cdot NO_2 \rightarrow HNO_3$. Аналогично развивается процесс при введении H_2O_2.
В. Росоловский

9B75. Об электролизе безводного оксихлорида фосфора и безводного тионилхлорида. Spandau H., Beyer A., Preugschat F. Über die Elektrolysen von wasserfreiem Phosphoroxychlorid und wasserfreiem Thionylchlorid. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 306, № 1-2, 13—20 (нем., рез. англ.).—Изучен электролиз $POCl_3$ (I) и $SOCl_2$ (II) с добавками $[(C_2H_5)_3NH]Cl$ для увеличения электропроводности. Электролиз I проводился при 0°, напряжении 220 *в* и силе тока ~0,03 *а*. В соответствии с диссоциацией I на $POCl_2^+$ и Cl^- на аноде выделялся Cl_2, который полностью растворялся в I, окрашивая его в желтый цвет. На катоде по р-ции $POCl_2^+ + 3\bar{e} \rightarrow PO + I$ образовывался полимерный PO в виде светло-коричневого осадка, нерастворимого в обычных р-рителях. Электролиз II производился при 15, 0, —15 и —78°, напряжении 220 *в* и силе тока 55 *ма*. Выделявшийся на аноде Cl_2 оставался в р-ре в II; после разбавления анодной жидкости водой в продуктах гидролиза появляется H_2SO_4 за счет окисления H_2SO_3 хлором. На катоде сначала образовывался нестойкий SOCl, который при 15 и 0° разлагался на S_2O, SO_2, S_2Cl_2, Cl_2 и II, а при —15° — в основном на S_2O. Последний выделялся в виде пластичного в-ва, окрашенного в цвет серы. При комнатной т-ре в атмосфере N_2 за несколько час. оно превращалось в твердую массу. При —78° на катоде образовывалась SO, которая лишь частично разлагалась на S_2O и SO_2 при этой температуре.
В. Росоловский

9B76. Реакции фосфина с триметилиндием. Didchenko R., Alix J. E., Toeniskoetter R. H. Reactions of phosphine with trimethylindium. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 35—37 (англ.).—При пропускании PH_3 в бензольный р-р $In(CH_3)_3$ выпадает желтый хлопьевидный осадок, нерастворимый в органич. р-рителях, быстро окисляющийся на воздухе и выделяющий CH_4 и PH_3 под действием воды и

к-т. При нагревании высушенного осадка в инертной атмосфере при 100—120° иногда происходит взрыв; разложение заканчивается при 250—270° образованием InP. Разложение в вакууме также идет до InP и сопровождается выделением 1 моля CH_4 на 1 моль InP. Соединение рентгеноаморфно и представляет собой полимер $(—CH_3In—PH—)_n$ (I). При р-ции $In(CH_3)_3$ с жидким PH_3 при —123° образуется соединение 1 : 1, которое при —78° разлагается на 75% на исходные в-ва и на 25% — на I. При нагревании полученный I темнеет, при 95° начинает выделять CH_4 и при 275° полностью переходит в InP. В. Росоловский

9B77. Неорганическая химия (Муки кагаку). Том I. Титани Тосимицу. Токио, Сангё тосё кабусики кайся, 1960, 457 стр., илл., 60 иен. (японск.)

См. также раздел: *Элементы. Окислы, минеральные кислоты, основания, соли* **и рефераты:** Элементы и простые в-ва 9Б367, 9Д53. Строение и свойства молекул и кристаллов 9Б150, 9Б152, 9Б344. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 9Б335, 9Б430, 9Б434—9Б438, 9Б468, 9Б472, 9Ж245—9Ж248. Комплексные соединения 9Б67, 9Б70, 9Б119, 9Б128, 9Б131, 9Б159, 9Б390, 9Д4

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ
II

Рефераты 9Г1—9Е63 **№ 9** **10 мая 1961 г.**

Г. КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, В. Д. Коншин*

9Г1. **Проблема тектитов и силика-глассов.** Воробьев Г. Г. В сб. «Метереоритика». Вып. 19, М., 1960, 26—62.—Приведены история открытия и исследования тектитов и силика-глассов, подробные характеристики отдельных территориальных типов этих тел и сводные данные по географич. распределению, геологич. условиям нахождения, формам, структуре, цвету, основным физ. свойствам, хим. составу, изотопному составу, абс. возрасту, газовым и твердым включениям и фолклору. На основании этих данных и обзора теорий происхождения показано, что ни одна из существующих теорий не в состоянии объяснить все факты, касающиеся тектитов, но в целом космич. теории на современном уровне наших знаний не могут быть опровергнуты. Библ. 155 назв. Г. Воробьев

9Г2. **Соотношения редких элементов и земное происхождение тектитов.** Cohen Alvin J. Trace element relationships and terrestrial origin of tektites. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4751, 653—654 (англ.).—В связи с гипотезой, что тектиты образовались при плавлении земных пород, сопровождающемся частичным испарением в-ва, автор определил содержание Ge и Ga в некоторых тектитах и других материалах. Как известно, Ge является легколетучим элементом и в условиях плавления должен испариться. В статье приведены некоторые из этих анализов. В 9 образцах тектитов (молдавит, австралит, филиппинит, яваит, биллитонит, индошинит, тектиты из Таиланда и Берега Слоновой Кости) содержится $9 \cdot 10^{-5} — 9{,}8 \cdot 10^{-4}$% Ga, $6 \cdot 10^{-6} — 4 \cdot 10^{-5}$% Ge, отношение Ga : Ge 14—45; в 6 образцах Дарвинового стекла, импактитов, песка, песчаников и стекловатой пемзы из районов метеоритных кратеров — $1{,}5—9{,}6 \cdot 10^{-4}$% Ga, $4 \cdot 10^{-5}—1{,}64 \cdot 10^{-4}$% Ge, Ga : Ge 2—7. В пробах, взятых из внутренней и внешней (вторично оплавленной) частей одного экземпляра австралита, содержится соответственно $9 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-4}$% Ga, $6 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-6}$% Ge, отношение Ga : Ge 15 и 37. В импактитах, по сравнению с материнскими породами, относительное содержание Ge является также уменьшенным. Повышенная конц-ия Ge в природных стеклах, как правило, сопровождается присутствием кристаллитов, в том числе очень характерного цоизита. Таким образом, образование тектитов происходило при высоких т-рах, обусловивших глубокое переплавление силикатного материала. Подобные условия могли создаваться на Земле при взрывах колоссальных энергий, напр. при столкновении Земли с кометами (гипотеза Юри). Г. В.

9Г3. **Сравнение химического состава и магнитных свойств тектитов и стекол, образованных при плавлении земных пород.** Friedman Irving, Thorpe Arthur, Senftle Frank E. Comparison of the chemical composition and magnetic properties of tektites and glasses formed by fusion of terrestrial rocks. «Nature» (Engl.), 1960, 187, № 4743, 1089—1092 (англ.).—В связи с предположением некоторых исследователей, что тектиты образовались по типу фульгуритов при ударе молнии в силикатные породы, авторы подвергли плавлению (от 3 до 45 мин. при т-ре 2500°) образцы песка, бентонита, базальта, обсидиана и двух риолитов. Сравнительные хим. анализы показали, что при плавлении, как правило, уменьшается кол-во SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O и увеличивается кол-во Al_2O_3, FeO, MgO. Величина отношения $Je^{3+} : Fe^{2+}$ при этом уменьшается и во всех случаях приблизительно достигает 0,4. Переход $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ осуществляется при т-ре 1300—1400° и заканчивается при 1700°. В тектитах (по литературным данным) отношение $Fe^{3+} : Fe^{2+} < 0{,}4$, что объясняется их нагреванием в газовой фазе при давлении кислорода $< 0{,}2$ *атм* и т-ре 2500°. Вторичное нагревание тектитов могло происходить во время прохождения их через верхние слои атмосферы, где давление кислорода составляет $< n \cdot 10^{-4} — n \cdot 10^{-6}$ *атм*. При достижении более плотных нижних слоев происходило постепенное остывание тел. Это предположение согласуется с фактом образования у каменных метеоритов тонкой коры плавления, которая до падения метеоритов на Землю полностью застывает. Установлено также, что при плавлении горных пород заметно уменьшается их магнитная восприимчивость χ, а величина намагниченности σ уменьшается очень сильно и почти во всех случаях достигает нуля. Отсутствие намагниченности указывает, что Fe полностью присутствует в растворенной форме. Это состояние может быть достигнуто в течение 1 мин. при 2000° и значительно скорее при более высокой т-ре. Период нагревания тектитов лежит в интервале до 15—20 мин. и увеличивается для объектов с исключительно высоким содержанием Si (напр., стекло Ливийской пустыни). Молдавиты, бедиазиты и горные породы из района их нахождения имеют различную величину χ, что позволяет сомневаться в образовании тектитов in situ (в том числе при ударе молнии). Подтверждением этого служат и закономерности изменения хим. состава при плавлении пород. Г. Воробьев

9Г4. **Никель в тектитах по данным активационного анализа.** Ehmann W. D. Nickel in tektites by activation analysis. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 3, 149—155 (англ.).—С помощью описанного ме-

тода нейтронной активации определено содержание Ni в 17 образцах, классифицированных следующим образом: тектиты — австралиты, бедиазиты, индошиниты, тектиты Индонезии, тектиты Берега Слоновой Кости, стекло Ливийской пустыни, молдавиты, филиппиниты, тектиты Таиланда; импактные стекла, включая Дарвиново стекло; обсидианы, включая американиты. Попутно в этих же образцах весовым методом определялось содержание Fe. Установлено, что при общем кол-ве Fe 2,4—4,7% тектиты по Ni образуют две группы: $9,8 \cdot 10^{-4}$—$3,2 \cdot 10^{-3}$% (Хайнань, Техас, Австралия, Таиланд, Филиппины) и $1,05$—$2,16 \cdot 10^{-2}$% (Берег Слоновой Кости, Камбоджа, Аннам, Ява); особняком стоят молдавиты (0,92% Fe и $9,2 \cdot 10^{-4}$% Ni), ливиты (0,33% Fe и $3,3 \cdot 10^{-4}$% Ni) и американиты Перу (Fe 0,36%, Ni не обнаружен, т. е. присутствует в кол-ве $< 5 \cdot 10^{-5}$%). Соответственно отношение Ni : Fe ($\times 10^{-4}$) колеблется в тектитах от 3,1 (Хайнань) до 57 (Ява). При этом молдавиты и ливиты имеют одинаковую величину данного отношения (10). Индошиниты по этим признакам образуют по крайней мере два самостоятельных поля. Тогда как три поля филиппинитов, выделяемых по геологич. условиям и физ. признакам, не отличаются по Ni друг от друга. В целом филиппиниты, а также австралиты обнаруживают по Ni большое сходство с бедиазитами, хотя другие признаки не подтверждают эту особенность. Силика-глассы метеоритных кратеров (импактиты) содержат Ni больше, а обсидианы — меньше, чем тектиты. Однако большинство описанных метеоритных кратеров было образовано железными метеоритами, и не исключена возможность, что столкновение каменных метеоритов или комет с Землей привело к образованию тектитов. Г. Воробьев

9Г5. Геохимия ландшафтов и методы ее исследования. Глазовская М. А. В сб. «Методы геогр. исслед.». М., Географгиз, 1960, 275—286 (рез. англ.).— Все многообразие элементарных ландшафтов можно свести к трем основным типам: элювиальному, супераквальному и субаквальному. Элювиальные ландшафты развиваются на поверхности водоразделов и характеризуются поступлением в-ва только из атмосферы; препятствием для выноса в-в (в том числе биологически активных элементов) является растительность; только инертные элементы достигают грунтовых вод и выносятся ими. Супераквальные ландшафты формируются в пониженных элементах рельефа в условиях избыточного увлажнения; кроме атмосферного привноса в-ва, здесь наблюдается твердый и жидкий сток; ряд элементов, выносимых из элювиальных ландшафтов, накапливаются в грунтах, почвах и растениях; при этом возникают определенные осадки (солончаки, солонцы) и типичные для них растения. Субаквальный ландшафт характерен для местных водоемов; в-во поступает сюда за счет твердого и жидкого стока; привнос из атмосферы незначительный. Кроме комплексного геолого-географич. изучения ландшафта, специфика работ требует опробования коренных пород, коры выветривания, рыхлых наносов, почв, вод и растительности, что позволяет охватить весь геохим. цикл элементов. На основании получаемых материалов вычисляется коэф. водн. миграции и биологич. аккумуляции элементов. Геохимия ландшафтов находит применение при поисках месторождений полезных ископаемых, так как воды, почвы и растения могут быть обогащены теми или иными элементами, вынесенными из рудных тел месторождений, создавая тем самым вторичные ореолы рассеивания. В отдельных случаях накопление элементов в почвах, водах и растениях бывает настолько велико, что ведет к резкому изменению внешнего облика ландшафта. Г. Волков

9Г6. О поисках редких и рассеянных элементов радиоактивными методами. Гвайта Т. И., Тер-Оганесов Я. Г. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Геологиакан ев ашхархагракан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Геол. и геогр. н.», 1960, **13**, № 3-4, 57—63 (рез. арм.).—Применение радиоактивных методов поисков месторождений редких и рассеянных элементов основано на том принципе, что многие минералы этих элементов являются U- или Th-содержащими соединениями. Кроме того, ряд этих минералов встречается в парагенезисе с минералами U или Th. Природа радиоактивных аномалий определяется генетич. типом месторождений. В составе магматогенных месторождений имеется два типа: собственно магматич. и пегматитовый. В первом обнаружены месторождения 3 подтипов. Для ранне-магматич. подтипа характерна Th-природа аномалии, в постмагматич. подтипе среди довольно высокого фона всего массива четко выделяются аномалии, связанные с зонами альбитизации, где концентрируются радиоактивные элементы. Природа аномалий смешанная (преимущественно Th). 3-й подтип — карбонатитовый (среди ультраосновных щел. пород) — характеризуется U — Th-природой аномалий, приуроченных к карбонатитам. Аномалии, связанные с пегматитами, незначительны по размерам и обязаны отдельным скоплениям минералов U и Th. Пневматолито-гидротермальные месторождения Be, W, Mo, Sn и TR обнаруживаются по локальным аномалиям урановой природы. Наиболее эффективным методом поисков этих месторождений является самолетный, проводимый в комплексе с аэромагнитной съемкой. Г. Волков

9Г7. Геохронологическая шкала в абсолютном летоисчислении по данным лабораторий СССР на 1960 г.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1960, № 10, 17—21.—Приведен вариант новой геохронологич. шкалы, утвержденной сессией Комиссии по определению абс. возраста геологич. формаций. Р. Хмельницкий

9Г8. Геологическое значение исследований абсолютного возраста горных пород. Афанасьев Г. Д. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 40—51. Дискус., 154—162.— Кратко рассмотрены основные методы определения абс. возраста, новейшие данные исследования пород и минералов за рубежом и некоторые результаты определения абс. возраста геологич. формаций в СССР. Р. Хмельницкий

9Г9. Новый метод определения «двухвалентного железа» и «избытка кислорода» в породах, минералах и окислах. Ingamells C. Oliver. A new method for «ferrous iron» and «excess oxygen» in rocks, minerals, and oxides. «Talanta», 1960, **4**, № 4, 268—273 (англ.; рез. нем., франц.).—Новый метод определения «избытка» или «недостатка» кислорода основан на стабильности Mn^{2+} и Mn^{3+} в смеси ортофосфорной к-ты и пирофосфата натрия. Образец растворяют в этой смеси, содержащей избыток Mn^{2+} со стандартным окислителем или без него. Mn^{3+}, оставшийся в р-ре или образованный благодаря р-ции с образцом, титруют железоаммониевым сульфатом с использованием дифениламинсульфата Ba в качестве индикатора. Приведены данные определения этим методом FeO в 12 образцах минералов и пород (навески 0,1—0,5 *г*) и определении «избытка» кислорода в 12 образцах окислов некоторых металлов. Р. Хмельницкий

9Г10. Изучение [процесса] выделения оснований из минералов и почв. IV. Выделение кальция и магния при кипячении с нормальной соляной кислотой. Ståhlberg S. Studies on the release of bases from minerals and soils. IV. The release of calcium and magnesium by boiling normal hydrochloric acid. «Acta agric. scand.», 1960, **10**, № 2-3, 205—225 (англ.).—Изучен процесс извлечения Ca и Mg из плагиоклазов, авгита, роговой обманки, биотита, флогопита, 131 образца почв и их глинистой фракции. При кипячении в

течение 10 мин. в HCl порошков плагиоклазов в р-р переходит 4,1—15% от ΣCa и 2,6—12,0% от ΣNa; при этом из более основных плагиоклазов выделяется значительно больше Ca и Na. С увеличением размера фракции величина извлекаемого из андезина Ca уменьшается с 15 до 1,9%, а Na с 11 до 1,1%. Из авгита и роговой обманки выделяются соответственно 2,7 и 3,1% Ca от ΣCa и 17 и 7,4% Mg от ΣMg. Из биотита и флогопита в р-р переходит 93 и 56% Mg от ΣMg, причем с уменьшением размера фракций эта величина сокращается до 27 и 18%. Определение ионообменных и кислоторастворимых форм Ca и Mg в 131 образце шведских почв показало, что между этими величинами для каждого элемента существует прямая зависимость, причем для Ca она более четкая. Отмеченные закономерности подтверждаются расчетами коэф. корреляции и ур-ний регрессии. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 18, 72863. Г. Волков

9Г11. **Методика минералогического анализа силлиманитсодержащих проб.** Ли А. Ф., Брадинская Е. М. «Сб. научн. тр. Иркутский н.-и. ин-т редк. мет.», 1959, вып. 8, 64—73

9Г12. **Улучшенный препаративный метод рентгенографического исследования листоватых глинистых минералов.** Pollmann Siegfried. Eine verbesserte Präparationsmethode zur röntgenographischen Untersuchung blättchenförmiger Tonminerale. «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1960, № 5, 111—115 (нем.; рез. англ.).—Кратко описана модификация существующих методов определения, заключающаяся в том, что образец для съемки подготовляется при центрифугировании глинистой суспензии. Р. Хмельницкий

9Г13. **Применение термического анализа к трудноанализируемым минералам.** Smith David S. Hard-to-analyze minerals yield to thermal analysis. «Engng and Mining J.», 1960, 160, № 10, 107—109 (англ.).—В популярной форме описаны аппаратура, принципы, область применения и общая методика работы. Р. Хмельницкий

9Г14. **Экспериментальное исследование силикатных систем, содержащих летучие компоненты. Часть I. Геометрическое рассмотрение.** Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part I. Geometrical considerations. «Amer. J. Sci.», 1960, 258, № 7, 498—517 (англ.).—Рассмотрены модели следующих систем: альбит — вода, тройные системы с двумя летучими компонентами, системы, содержащие H_2O и CO_2. Литературные данные по системам альбит — H_2O — CO_2, «гранит» — H_2O — CO_2 и CaO — CO_2 — H_2O сравнены с описанными моделями. Р. Хмельницкий

9Г15. **Диметилтионил — новый разбавитель метиленйодидовой тяжелой жидкости.** Cuttitta Frank, Meyrowitz Robert, Levin Betsy. Dimethyl sulfoxide, a new diluent for methylene iodide heavy liquid. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 5-6, 726—728 (англ.).—Кратко описано применение диметилтионила вместо ацетона и этилового спирта для приготовления тяжелых жидкостей, используемых при разделении минералов и определении их уд. веса. Р. Хмельницкий

9Г16. **Новый борат — стронциоборит.** Лобанова В. В. «Докл. АН СССР», 1960, 135, № 1, 173—175.—Минерал обнаружен при изучении соляной толщи кунгура Прикаспия вместе с джиноритом, борацитом, галургитом и ангидритом. Значительных скоплений не образует; находится в виде тончайших бесцветных полупрозрачных пластинок изометрич. формы (максим. размеры пластинок 2 *мм*, обычные 0,10—0,15 *мм*); хрупок; в воде не растворяется, в к-тах растворяется хорошо; двуосный, 2 V, ≈85°, (+), но иногда (—), n_g 1,579, n_m 1,510, n_p 1,470, сильное двулучепреломление 0,109, удлинение положительное и отрицательное, погасание косое (до < 45°) и прямое; сингония моноклинная (?). Хим. состав (в %): CaO 4,15, SrO 21,66, MgO 5,75, B_2O_3 57,85, H_2O 11,52, сумма 100,93; ф-ла $4(Ca, Sr)\ 0,2\ MgO \cdot 12\ B_2O_3 \cdot 9\ H_2O$. Приведены данные рентгеноскопич. анализа. Каменная соль, в которой обнаружен стронциоборит, имеет отчетливую тонкослоистую структуру, обусловленную неравномерным послойным распределением мелкозернистых боратов. Стронциоборит находится в промежутках между зернами и образует микровключения в галите; вероятно, он является первичным минералом. Р. Хмельницкий

9Г17. **О никеле- и кобальтомеланах.** Гинзбург И. И. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 56—66.—Приведены результаты хим. анализа 17 образцов и рентгенограммы наиболее типичных никеле- и кобальтомеланов Урала. Автор считает необходимым выделить среди них группы Ni- и Co-содержащих алюмомеланов (I) без SiO_2 или содержащих $SiO_2 < Al_2O_3$, ферри-никеле-кобальтомеланов, а также бариевые, щел. и щел.-зем. их разности. В последних CaO и MgO не связаны в силикаты и карбонаты и не находятся в виде продуктов сорбции. Так как I могут образоваться в результате одновременного выпадения окислов и гидроокислов Mn, Ni, Co, Fe, Al, Ba и др. элементов, а также путем гидратации и сорбции Ni и Co ранее существовавшими минералами Mn или путем дегидратации последних, то естественна возможность возникновения различных минер. образований, отражающих переходные стадии между отдельными фазами, а также сочетания в одном образце минер. образований ряда стадий. Рассмотрение рентгенограмм приводит к выводу, что имеется два крайних типа I: первый — елизаветинскит, соответствующий гидрату окиси Fe (лепидокрокиту), и второй — соответствующий вернадиту и криптомелану. К этим двум типам добавляются примеси гидратов окиси Fe и гидрата закиси Ni. Отмечено, что т. I присутствует Co^{3+}. Высказано предположение, что один из рассмотренных минералов является новым; после дополнительных исследований, если указанные различия подтвердятся, этому минералу будет дано наименование «бурыктальскит». Р. Хмельницкий

9Г18. **Малайский ильменит и аризонит.** Flinter B. H. Malayan ilmenite vs. arizonite. «Econ. Geol.», 1960, 55, № 5, 1068—1070 (англ.).—Возражая против критики (РЖХим, 1960, № 8, 30280) своей ранней статьи, автор подтверждает высказывание, что термин «аризонит» должен остаться для обозначения перекристаллизованных смешанных фаз окисей Fe и Ti. Р. Х.

9Г19. **Классификация аренитов.** Crook Keith A. W. Classification of arenites. «Amer. J. Sci.», 1960, 258, № 6, 419—428 (англ.).—На основании рассмотрения литературных данных предложена классификация, представляющая собой модификацию ранее предложенной схемы (Packham G. H. «Amer. J. Sci.», 1954, 252, № 8, 466). Р. Хмельницкий

9Г20. **Вермикулит, его свойства, распространение и применение.** Kubicz Andrzej. Wermikulit, jego własności, występowanie i zastosowanie. «Przegl. geol.», 1960, 8, № 7, 376—380 (польск.; рез. русск.).—В настоящем обзоре приведены состав 14 характерных вермикулитов из различных районов земного шара (включая СССР и США) и цифры добычи для 8 стран — важнейших производителей этого сырья. Г. Воробьев

9Г21. **Структуры гидраргиллитов и промежуточные образования при их обезвоживании.** Saalfeld Horst. Strukturen des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entwässern. «Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.», 1960, 95, № 1, 1—87 (нем.).—Рассмотрены минералогия и структура гидраргиллитов. С помощью рентгеноскопич. и оптич. методов изучены промежуточные и конечные продукты, образующиеся в процессе термич. обезвоживания. Описан механизм процесса и приведена схема превращений модификации. Р. Хмельницкий

9Г22. Диэлектрические характеристики дымчатого кварца — природного и подвергнутого облучению рентгеновскими и γ-лучами. Kiriyama Ryôiti, Kawai Shichio. Dielectric phenomena of smoky quartz, natural and X- and γ-ray irradiated. «Mineral. J.», 1960, 3, № 1, 19—29 (англ.).—Показано, что диэлектрич. характеристики природного дымчатого кварца сходны с характеристиками образца, искусственно полученного при облучении рентгеновскими лучами бесцветного кристалла. Изменение этих характеристик связано с дозами облучения. Некоторые их отличия от образцов, полученных при облучении γ-лучами, объясняются тем, что в природных условиях действие γ-лучей смягчается окружающими породообразующими минералами. Сделана попытка объяснить диэлектрич. явления степенью диссоциации молекул воды в решетке кварца. Р. Хмельницкий

9Г23. Константы кристаллической решетки и вероятная пространственная группа безводного медного сульфата (синететический халькокианит). Pistorius Carl W. F. T. Lattice constants and probable space group of anhydrous cupric sulfate (artificial chalcocyanite). «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 5-6, 744—746 (англ.).—Безводный медный сульфат был приготовлен при нагревании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ до $\sim 300°$ в течение 2 час. Приведены данные рентгеноскопич. исследования. Соотношение осей $a : b : c$ 1,232 : 1 : 0,7043. Уд. вес. 3,65 (вычисленный 3,873, при $Z = 4$). Пространственная группа *Pnma* (для дипирамидальной $CuSO_4$). Р. Хмельницкий

9Г24. Оптическая ориентировка и химический состав некоторых высоко- и низкотемпературных плагиоклазов. Glauser Alfred, Wenk Edward. Optische Orientierung und chemische Zusammensetzung einiger Hoch- und Tieftemperatur-Plagioklase. «Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt.», 1960, 40, № 1, 37—53 (англ.).—В продолжение ранней работы (РЖХим, 1958, № 5, 13661) исследовались хим. состав и оптич. характеристики 27 образцов плагиоклазов из различных пород месторождений Европы. В большинстве случаев установлена зависимость между полученными данными, характером вмещающих пород и температурными условиями образования плагиоклазов. Р. Хмельницкий

9Г25. К геохимическим особенностям вольфрамитов. Ганеев И. Г., Сечина Н. П. «Геохимия», 1960, № 6, 518—523 (рез. англ.).—С целью выяснения причины неравномерного распределения элементов-примесей в вольфрамитах (I) в пределах одного месторождения, одной жилы и одного монокристалла изучена геология месторождения Кара-Оба и спектрально проанализировано 85 проб I; в 16 пробах определено также содержание FeO, MnO и WO_3. На месторождении выделены и описаны разновозрастные группы жил с характерными минер. ассоциациями. Приведены неполные данные по содержанию Sc, Nb, Y, Fe и Mn в этих жилах и различных частях монокристаллов I. На основании этого исследования установлено отсутствие зависимости между содержанием в I Sc, Nb, Ti, Sn и Mo; установлена линейная зависимость между Sc, Y, Fe и Mn для различных типов жил одного месторождения, а также в пределах одной жилы и даже одного монокристалла. Изоморфное вхождение в вольфрамиты Sc и Y возможно по схеме $2Sc^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$ и $2Y^{3+} \rightarrow 3Mn^{2+}$. Остальные элементы, вероятно, связаны с наличием минер. примесей. Р. Хмельницкий

9Г26. О параметрах элементарных ячеек и пространственной группе ферсмита и его искусственного аналога. Комков А. И. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1960, 89, № 4, 455—458.—Проведено рентгеноскопич. исследование искусств. ферсмита (I), $CaNb_2O_6$, полученного путем спекания окислов CaO и Nb_2O_5. По рентгенограмме вращения, снятой вдоль [100], [010] и [001] были определены следующие параметры элементарной ячейки: $a = 5{,}73$, $b = 14{,}96$, $c = 5{,}21$ kX (точность + 0,01). Эти значения параметров несколько отличаются от ошибочно рассчитанных для I из Монтаны (РЖХим, 1959, № 22, 74535). В результате индицирования рентгенограмм вращения и рентгенгониометрич. разверток нулевых слоевых линий, полученных на рентгенгониометре типа КФОР, установлена пространственная группа I *Pcan*, вместо *Pbcn* (найденной там же). Приведены дебаеграмма искусств. I с вновь проиндицированной автором дебаеграммой I из Монтаны и рассчитанные по ним параметры элементарной ячейки. На основании проведенных исследований установлено, что I относится к группе эвксенита — поликраза. И. Липова

9Г27. Состав редких земель в гадолинитах из месторождений различных генетических типов. Вайнштейн Э. Е., Александрова И. Т., Туранская Н. В. «Геохимия», 1960, № 6, 498—505 (рез. англ.).—В дополнение к предыдущим исследованиям (РЖХим, 1958, № 7, 20964; 1959, № 4, 11348; 1960, № 5, 17373) произведены рентгеноспектральные анализы 10 новых образцов гадолинитов (I) из разных месторождений. Все месторождения I разделены на две группы: 1) генетически связанные с нормальными гранитоидами и 2) связанные с щел. гранитами, граносиенитами и сиенитами. В пределах этих групп выделено несколько типов, характеризующихся своеобразием в распределении TR и Y в I. Показано, что характер распределения этих элементов в силу большой изоморфной емкости минерала зависит от условий его образования и изменяется для месторождений различных генетич. типов: I в виде акцессорного минерала в гранитах характеризуется значительным (более чем в 10 раз) преобладанием ΣCe над ΣY. Содержание индивидуальных TR во всех группах I (за исключением одной) связано между собой соотношениями, справедливыми для других комплексных минералов. Эти соотношения позволяют установить относительный состав элементов в минерале по величине трех отношений — Ce : Nd, Yb : Nd и Er : Nd. Наиболее обогащены Y I, связанные с гранитными и щел. пегматитами. Обогащены Ce акцессорные I, относительные содержания индивидуальных элементов, Ce-группы которых закономерно связаны друг с другом и так же, как в селективно-цериевых минералах, могут быть охарактеризованы величиной отношения Ce : Nd. Исследование состава I различных месторождений и в особенности установление соотношений Ce : Nd, ΣY : ΣCe и Y : ΣTR может явиться очень чувствительным геохим. индикатором. Р. Хмельницкий

9Г28. Синтез морденита в природных гидротермальных растворах. Ellis A. J. Morlenite synthesis in a natural hydrothermal solution. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 2, 145—146 (англ.).—Порошок обсидиана, заключенный в спец. прибор, опускался по буровой скважине на глубину 319 *м*. Здесь в зоне нейтр. (pH 5,7) гидротермальных р-ров с устойчивой т-рой 230° за 17 суток происходило превращение обсидиана в минерал морденит. Приведен хим. состав обсидиана и гидротермального р-ра. Опыты показывают, что цеолиты могут образоваться не только в условиях щел. среды. А. Алексеев

9Г29. Определение окисленного состояния урановой смолки в рудах. Stonhill L. G. The estimation of the oxidation state of pitchblende in ores. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 3, 168—176 (англ.).—Подробно описана методика определения соотношения $U^{4+} : U^{6+}$, основанная на колич. взаимодействии чистой окиси U (или смеси ее с окисями других металлов) с HF(газ). Образующийся UO_2F_2 позволяет определить содержание U^{6+}. С помощью данной методики исследовано 2 образца концентрата урановой смолки, содержащие (в %): U_3O_8 52,2; 21,5; S 0,24; 0,[illegible] $U^{4+} : U^{6+}$ 3 : 1; 17 : 1. Р. Хмельницкий

9Г30. **О синтетическом кобальтхризотиле и его отношении к другим соленосиликатам.** Noll W. Über synthetischen Kobaltchrysotil und seine Beziehungen zu anderen Solenosilikaten. «Silikat-Technik», 1960, **11**, № 8, 395—396 (нем.).—Кратко сообщается о синтезе минерала при нагревании гелей жидкого стекла, едкого натра и р-ра сульфата Co при т-ре 300—350° в автоклаве. Как и у остальных членов группы соленосиликатов, кристаллы кобальтхризотила обладают трубчатой структурой. Отмечена высокая уд. поверхность минерала. Р. Хмельницкий

9Г31. **Окисление в водных растворах гелей сульфидов железа, меди и кобальта при действии различных факторов.** Дуров С. А., Дробашева Т. И., Фролова Р. И. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1960, **98**, 111—115.—Проведена серия сравнительных опытов продолжительностью до 18 суток. Опыты показали, что в случае сульфидов Cu и Co окисление в атмосфере чистого кислорода идет примерно в два раза быстрее, чем при действии атмосферного воздуха. На скорость процесса превращения сульфида Fe в сульфатную форму оказывает действие свет; солнечное освещение ускоряет этот процесс на 35%, а рассеянный свет — на 18%. А. Алексеев

9Г32. **Количественное изучение минералов окиси железа из месторождения Любия.** Lešić Đura, Janković Radica. Osvrt na ispitivanja mogućnosti koncentracije oksidnih minerala željeza ljubijskih ruda. «Tehnika», 1960, 15, № 8, «Rud. i metalurg.», **11**, № 8, 171—176 (сербо-хорв.; рез. англ.).—Приведены результаты изучения процессов обогащения Fe руд (распределение Fe, Mn, SiO_2 и CaO в различных фракциях). Г. Волков

9Г33. **Радиоактивные минералы в Южном Ньясаленде.** Bosazza V. L. Radioactive minerals in Southern Nyasaland. «Mining. Mag.», 1959, **101**, 49—55

9Г34. **Система CaO — MgO — FeO — SiO_2 и ее связь с происхождением ультраосновных и основных пород.** Wyllie Peter J. The system CaO — MgO — FeO — SiO_2 and its bearing on the origin of ultrabasic and basic rocks. «Mineral Mag.», 1960, **32**, № 249, 459—470 (англ.).—Экспериментальное исследование системы CaO — MgO — FeO — SiO_2 свидетельствует о возможности наличия плато на ликвидусе и солидусе многокомпонентной системы базальт — перидотит. В этом случае плавление перидотита приводит в широком температурном интервале к образованию лишь базальтовой магмы. Когда т-ра достигает порогового значения (соответствующего пересечению ликвидуса плато), образуется пикритовая магма. Базальтовая магма, содержащая суспендированные форстеритовые кристаллы оливина, может растворить их, если т-ра медленно поднимается выше порогового значения. Полученные эксперим. данные указывают на необходимость пересмотра некоторых петрологич. аксиом. Р. Хмельницкий

9Г35. **О распределении свинца и цинка в породах Ловозерского массива. [Кольский п-ов].** Герасимовский В. И., Несмеянова Л. И. «Геохимия», 1960, № 7, 590—593 (рез. англ.).—Определено содержание Pb и Zn в 35 образцах сиенитов, нефелиновых сиенитов, уртитов, ийолитов, фойяитов, луявритов, малиньитов, ювитов, мончикитов и вмещающих пород (эффузивов и гнейсов). Пределы содержаний: Zn $8{,}6 \cdot 10^{-3}$—$1{,}07 \cdot 10^{-1}$ (в гнейсе $5{,}3 \cdot 10^{-3}$), Pb $2 \cdot 10^{-4}$—$1{,}02 \cdot 10^{-2}$%. Установлено, что Zn и Pb концентрируются в нефелинсодержащих породах Ловозерского массива гораздо больше, чем в нефелиновых сиенитах других регионов, причем Zn резко преобладает над Pb (в среднем для массива Zn : Pb = 16,2). В ходе магматич. процесса происходило накопление этих элементов, особенно Pb. Г. Воробьев

9Г36. **О содержании цезия в породах Ловозерского массива.** Герасимовский В. И., Лебедев В. И. «Геохимия», 1960, № 6, 545—546.—Методом пламенной фотометрии изучен 21 образец пород из 4 интрузивных фаз массива. Пределы содержания (в %): Cs_2O $8 \cdot 10^{-5}$—$3{,}1 \cdot 10^{-4}$, Rb_2O $6{,}7 \cdot 10^{-3}$—$3{,}8 \cdot 10^{-2}$, K_2O 3,00—6,02, отношения Rb : Cs 36—368 (среднее ~174), K : Cs 13 000—62 000, K : Rb 121—409. Отмечено, что кол-во Rb и Cs увеличивается в породах массива от первой интрузивной фазы к третьей; величина K : Rb между тем уменьшается. Накопление Cs происходит к концу магматич. процесса. Р. Хмельницкий

9Г37. **Горючие газы и битумы щелочных пород Кольского полуострова.** Петерсилье И. А. В сб. «Петрогр. провинции, изверженные и метаморфич. горн. породы». М., АН СССР, 1960, 210—224 (рез. англ.).—Приведены литературные и эксперим. данные по составу газов в различных породах, элементарному составу хлороформенного экстракта битума А из пород, ИК-спектрам битумов только из щел. пород. Средний состав газа в закрытых порах различных пород Хибинских и Ловозерских тундр соответственно (в *см*^{3} на 1 *кг* породы): CH_4 до 46,51; до 42,29; C_2H_6 до 0,45; до 3,920; C_3H_8 до 0,52; до 1,270; C_4H_{10} до 0,07; до 0,20, H_2 0,031—5,39; 0,90—13,12; CO до 4,28; до 2,56; CO_2 до 25,10; 0,02—54,20. По ИК-спектрам в битумах из фойяита, хибинита и пятнистой апатито-нефелиновой породы представлены главным образом кислородные соединения типа алифатич. эфиров, характерные для сингенетич. битумов осадочных пород. Масляная фракция битума из хибинита имеет чисто углеводородный состав, во фракциях смол и асфальтенов преобладают кислородные соединения, отмечены также ароматич. структуры. Установлено наличие углеводородных газов в щел. породах и отсутствие их во вмещающих горных породах. Газы, содержащиеся в порах изверженных горных пород, сингенетичны породам и являются составной частью их в-ва. Зависимость содержания битума от конц-ии углеводородных газов указывает на генетич. связь между ними. И. Лейфман

9Г38. **Геохимия гранодиорита Олдер, Донегал, Ирландия.** Mercy Edward L. P. The geochemistry of the Older Granodiorite, Co. Donegal, Ireland. «Trans. Roy. Soc. Edinburgh», 1958—1959 (1960), 64, № 5-6, 101—127 (англ.).—Для выяснения условий образования массива, залегающего среди пелитовых пород, были отобраны 42 образца гранодиоритов и 23 образца пелитов и подвергнуты силикатному хим. анализу. Опробование проводилось по определенным линиям. Результаты анализов пересчитаны по методу Эскола (РЖХим, 1956, № 21, 68133), и определены ионные соотношения. Нанесение этих данных на карту показывает, что в направлении с востока на запад происходит возрастание кол-в Si, K, O и уменьшение других компонентов породы при почти постоянном содержании Na. Из сопоставления анализов гранодиоритов и пелитовых пород видно, что первые образовались за счет гранитизации вторых. Процесс гранитизации начался с привноса Na, K и Ca в алюмосиликатную среду, которая характеризовалась достаточными кол-вами Mg и Fe. Однако в ходе процесса соотношение между величиной привноса и конц-ией элементов вмещающей среды изменялось по мере перемещения фронта гранитизации. Сама среда гранитизации имела водн. характер, в которой происходило интенсивное независимое перемещение Na и K, о чем свидетельствует отсутствие линейной корреляции между этими элементами. Г. Волков

9Г39. **Пермские сиенитовые порфиры из Валле-ди-Даоне (западная часть Триентской области).** Dieni Iginio. I porfidi sienitici permiani della Valle di Daone. (Tentino occidentale). «Studi trentini sci. natur.», 1958, **35**, № 1, 3—13 (итал.).—Рассмотрены 2 типа порфиров — красно-фиолетовый (КФП) и зеленый (ЗП), принадлежащие к пермо-триасовой формации. В отношении химизма заметную разницу между эти-

ми типами составляет отношение FeO/Fe_2O_3: в ЗП преобладает FeO, в КФП — Fe_2O_3. Значительное общее содержание щелочей (9,52 и 8,11% соответственно) и преобладание Na над K показывает принадлежность их к натриевому сиенитовому типу порфиров. Наблюдения показывают происхождение ЗП из КФП вследствие процессов последовательного изменения, вероятно, связанного с поздними вулканич. гидротермич. явлениями. Эта гипотеза поддерживается отсутствием четкой границы между названными типами и наличием переходной зоны, в которой порода местами красная с зелеными пятнами, а местами — наоборот.
Н. Халатова

9Г40. **Петрохимические характеристики магматических пород сложного массива Миямото, плато Южное Абукума.** Огура Й. «Тисицугаку дзасси, J. Geol. Soc. Japan», 1960, 66, № 776, 341—351 (японск.; рез. англ.).—Сложно построенный массив зажат между двумя метаморфич. толщами. Восточная его часть сложена основными и средними породами — габброидными, диоритовыми и кварц-диоритовыми. В строении западной части принимают участие кислые разности пород — основные трондьемитовые, трондьемитовые и адамеллитовые, обладающие метаморфич. текстурами. Приведены результаты минералогич. и хим. изучения пород. Показано, что с ростом кислотности пород возрастает конц-ия щелочей и уменьшаются кол-ва щел.-зем. элементов. По данным 8 хим. анализов образцов биотита увеличение отношения $MgO:FeO$ сопровождается уменьшением показателя преломления минерала, а также кол-ва анортитовой молекулы в плагиоклазе. Колич. спектральный анализ 6 образцов роговой обманки, 10 образцов биотита и 10 образцов магнетита свидетельствуют о неравномерной конц-ии микроэлементов в этих минералах.
Г. Волков

9Г41. **Щелочные элементы и таллий в эффузивных породах Северного Кавказа и их петрогенетическое значение.** Воскресенская Н. Т., Короновский Н. В., Титкова Н. Ф., Шуляковская Н. С. «Вестн. Моск. ун-та. Геология», 1960, № 4, 21—28.—В 55 образцах пород из Эльбрусской вулканич. области и 14 образцах из Грузии и Армении определены Na (1,7—3,36%), K (0,8—3,75%), Rb ($0{,}16—2{,}3 \cdot 10^{-2}$%), Tl ($0{,}20—1{,}60 \cdot 10^{-4}$%). Содержание K, Rb и Tl изменяется при переходе от средних к кислым эффузивам, увеличиваясь в липаритах и андезито-дацитах; в андезито-базальтах их меньше всего. Кол-во Rb в андезито-базальтах несколько выше, чем кларковое. Кол-во Tl отвечает среднему его содержанию в основных породах. Однотипные породы разных центров Эльбрусской вулканич. области имеют одинаковые средние кон-ции K, Na, Rb, Tl. Отмечается некоторое обогащение липаритов Тырныауза Tl. Кол-во Tl и Rb в туфах Верхне-Чегемского р-на выше, чем в соответствующих лавах. Для пород всей области отмечается хорошая корреляция между K, Rb и Tl. Однако кол-ва Tl изменяются в ходе эволюции очага (породы поздних фаз обеднены Tl). Это объясняется тем, что при проявлении мощных взрывных извержений из магмы выделились летучие компоненты, в том числе и Tl. Вычисление отношений Rb : K, Tl : K, Rb : Tl показывает, что их величины одинаковы для всех эффузивов разных центров Эльбрусской вулканич. области в связи с общностью магматич. источника.
Г. Волков

9Г42. **Форма лополита Сёдбери.** Hamilton Warren. Form of the Sudbury lopolith. «Canad. Mineral.», 1960, 6, № 4, 437—447 (англ.).—На основе петрохим. данных подтверждается представление о форме массива Сёдбери как крупном лополите, сложенном снизу норитами и гранофирами сверху. Такое строение обусловлено процессами магматич. дифференциации.
Г. Белоусов

9Г43. **К познанию изверженных пород Пунта-дель-Пьетре-Нере (пров. Фоджа, Италия).** Burri Conrad. Zur Kenntnis der Eruptivgesteine der Punta delle Pietre Nere (Prov. Foggia, Italien). «Eclogae geol. helv.», 1959 (1960), 52, № 2, 407—416 (нем.).—Исследованный выход изверженных пород среди осадочных толщ рассматривается как часть субвулканич. интрузива, захваченного гипсовым диапировым ядром и по составу приближающегося к вогезито-керсантитовым лампрофирам. Из хим. анализов 3 разновидностей: 1) оливинсодержащей, 2) богатой биотитом и санидином и 3) обильной авгитом — вытекает, что породы близки к анкаратритам и особенно к вулканич. бомбам и выбросам лав вулканич. областей атлантич. типа. Данные ассоциации минералов рассматриваются как продукты гравитационного обогащения. В непосредственной близости от магматич. очага не исключен последующий привнос щел. полевых шпатов и заполнение ими межзерновых пространств.
Н. Берлин

9Г44. **Вулкан Смбатасар.** Каранетян К. И. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиан тегекагир. Геологиакан ев ашхархагракан гитутюннер. Изв. АН Арм. ССР. Геол. и геогр. н.», 1960, 13, № 3—4, 33—45 (рез. арм.).—Вулкан расположен в пределах Варденисского хребта, сложенного вулканогенно-осадочными образованиями эоцена, олигоцена, миоплиоцена и раннечетвертичного времени. Описаны строение вулкана, петрография и химизм (включая полуколич. спектральные анализы) лав. Последние представлены черно-серой основной массой, в которой равномерно рассеяно небольшое число вкрапленников плагиоклазов, клинопироксенов и базальтич. роговой обманки (9,8%). Основная масса слагается из микролитов плагиоклаза, клинопироксена, стекла и рудного материала. По своему химизму лавы близки к среднему типу авгитовых андезитов Дэли, от которых они отличаются повышенным кол-вом щелочей и неравномерным содержанием Fe.
Г. Волков

9Г45. **Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов.** Коржинский Д. С. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 21—30. Дискус., 154—162.—Химическая активность компонентов магмы и магматогенных р-ров зависит не только от их конц-ии, но и от общей кислотности-щелочности (К-Щ) среды. Повышение кислотности вызывает понижение активности оснований и повышение активности к-т. Этот эффект находится в прямой зависимости от степени диссоциации последних. Изменение кислотности магматогенных р-ров приводит к определенным р-циям с вмещающими породами и определяется следующими основными случаями: 1) обогащением остаточных магматогенных р-ров кислотными компонентами; 2) инфильтрацией р-ров из менее основных в более основные породы, приводящей к повышению щелочности; 3) воздействием «опережающей волны кислотности», появляющейся за счет кислотно-фильтрационного эффекта (т. е более быстрой фильтрации кислотных компонентов по сравнению с другими). В образовании эндогенных рудных месторождений решающая роль принадлежит режиму К-Щ р-ров. В стадии повышающейся кислотности преобладает растворение пород, при понижающейся кислотности преобладает осаждение в сети трещин. Таким образом, происходит К-Щ-дифференциация. Поскольку в кислотную стадию выщелачиваются значительные массы пород, рудные компоненты последних могут являться существенным источником для последующего рудоотложения. В магматич. расплавах показателем основности является конц-ия O^{2-}, освобождающегося при ионизации оснований и поглощающегося при ионизации к-т, подобно OH в водн. р-рах (напр., $CaO = Ca^{2+} + O^{2-}$; $SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-}$ и др.). К-Щ магмы зависит от режима вполне подвижных компонентов, куда входят наиболее сильные основания и наиболее сильные к-ты (K_2O, Na_2O, HCl, H_2SO_4 и др.), и от хи

кристаллизации (выпадение минералов, богатых сильными основаниями Ca, Mg, и обогащение остаточного расплава SiO_2). Изменение К-Щ расплава приводит к изменению активности его компонентов, котектич. и эвтектич. составов, последовательности кристаллизации и состава переменных минералов. Так, образование аплитовых и лампрофировых пород определяется существованием апоэвтектич. подкисленных и ощелоченных магм. Т. Козинцева

9Г46. Дайки гранитоидов и некоторые особенности генезиса рудоносных растворов. Шипулин Ф. К. В сб. «Петрогр. провинции, изверженные и метаморфич. горн. породы». М., АН СССР, 1960, 92—103 (рез. англ.).—Изучение интрузивных тел группы «отщепленных пород» в различных р-нах СССР позволило установить некоторые генетич. особенности этих пород и ассоциирующих с ними оруденений. Небольшие тела дайковой формы залегания связаны с крупными интрузиями, образуются в завершающий период кристаллизации магмы, наследуют признаки вещественного состава материнских пород и состоят из минералов, кристаллизующихся в интрузии последними. Если в их числе оказывается магнетит, то происходит насыщение им отделяющихся позднемагматич. высокотемпературных газовых р-ров, перенос и последующее отложение в скарнах. Из остаточного эвтектоидного расплава возникают дайки аплитов. Имеется ряд данных, свидетельствующий в пользу послемагматич. и растянутого во времени процесса образования рудоносных гидротермальных р-ров. Эти различные по составу р-ры возникают в интрузивах постепенно по мере охлаждения полностью закристаллизовавшихся пород до т-ры окружающей среды. Охлаждение сопровождается периодич. трещинообразованием и подвижками. Первичные газообразные р-ры обладают большой подвижностью и содержат наряду с галоидами гидриды металлов. Появление водорода является следствием резкого повышения т-ры на контакте, при внедрении интрузии в верхние водонасыщ. горизонты, и разложения воды. Перемещаясь навстречу тепловому потоку (к интрузии), этот водород насыщает раскаленные породы, дает летучие соединения с металлами и служит восстановителем. Различие состава рудоносных р-ров уже в момент отделения от интрузии не исключает влияния вмещающих пород на пути движения. По мере падения т-ры интрузивов на состав послемагматич. р-ров начинают влиять минерализованные подземные воды, обогащенные сульфатами, хлоридами и бикарбонатами щел. и щел.-зем. металлов. Таким образом, интрузивные породы становятся главными источниками металлов, а подземные воды из вмещающих пород — источниками анионной части гидротермальных р-ров. Т. Козинцева

9Г47. Опыт изучения количественной зависимости магнитной восприимчивости магматических и метаморфических пород от содержания в них ферромагнитных минералов. Ефимов Ф. Н. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 752—755.—Разработана и опробована методика магнитно-фракционно-минералогич. анализа на образцах магматич. и метаморфич. пород Украинского кристаллич. щита и частично Курской аномалии. Сделан предварительный вывод, что величина магнитной восприимчивости $\varkappa$ является объективным и очень тонким критерием физ. состояния пород и минералов, которое в свою очередь обусловлено хим. составом минералов и минералогич. составом пород, а также условиями образования и метаморфич. изменениями. Основным фактором, определяющим величину $\varkappa$, является содержание в породах ферромагнитных минералов, главным образом магнетита, а также титаномагнетита, пирротина и др. Возможно также влияние на магнитность пород Fe-содержащих минералов, в частности, мета- и ортосиликатов. Численное значение $\varkappa$ пород и минералов необходимо использовать не только в связи с задачами геологич. истолкования геомагнитных полей, но и при минералогич. и петрографич. исследованиях. Р. Хмельницкий

9Г48. К распределению элементов в осадочных и магматических сульфидных рудах. (К вопросу окси- и сульфофилии). Szádeczky-Kardoss Elemér. Zur Verteilung der Elemente in den sedimentären und magmatischen Sulfiderzen. (Ein Beitrag zur Frage der Oxyund Sulfophilie.). «Freiberger Forschungsh.», 1960, C, № 79, 106—125 (нем.).—На основании обобщения литературных данных рассмотрена связь между элементарным (ионным) составом соединений и их принадлежностью к оксифилам и сульфофилам. Приведены характеристика основных минералов руд, их место в парагенезисе, содержание (табличные данные отсутствуют) в различных фазах магматич. и осадочных пород. Сделан практич. вывод, что обогащение Ge, Ga и, вероятно, другими оксихалькофильными и сульфопегматофильными элементами с определенной статистич. вероятностью происходит в рудах частично смешанного осадочно-магматич. или осадочного происхождения. Ярко выраженные магматическо-гидротермальные месторождения содержат эти элементы в относительно меньших конц-иях. Таким образом, руды осадочного и магматическо-гидротермального происхождения могут различаться на основании микросодержания определенных оксихалькофильных элементов. Если магматич. гидротермальные руды содержат относительно большое кол-во Ge, то это свидетельствует о воздействии латераль-секреционных р-ров. Библ. 35 назв. Р. Хмельницкий

9Г49. К геохимии тантала и ниобия на одном из пегматитовых месторождений Сибири. Сергеева Н. Е. «Вестн. Моск. ун-та. Геология», 1960, № 4, 29—35.—Приведены материалы по распределению Ta и Nb во вмещающих породах (10 образцов) и минералах пегматитов (41 образец). Вмещающие песчано-сланцевые породы характеризуются кларковыми содержаниями Nb (0,002%), а кол-ва Ta (0,003%) в 10 раз превышают кларк. В основных породообразующих минералах содержания Ta и Nb выдержанные (Ta $n \cdot 10^{-4}$, Nb $n \cdot 10^{-3}$). В мусковите их в 10 раз больше, чем в кварце, при этом в мусковите грейзенового комплекса отмечается обогащенность Ta. Аналогичны содержания Ta и Nb в берилле. Довольно высокие их кол-ва обнаружены в биотите, гранате, турмалине, где они замещают Ti, причем в гранате происходит преимущественное накопление Ta. Наличие обоих элементов в касситерите объясняется мелкими включениями колумбит-танталита. Анализ 15 образцов колумбит-танталита различных генераций показывает, что накопление Ta происходит в минерале 3-й генерации. В стадию Na-метасоматоза Nb и Ta переносятся в щел. р-ре в форме комплексных соединений типа фтороксиниобатов и фтортанталатов, которые при выпадении дают труднорастворимые ниобтанталы Fe и Mn. Поскольку растворимость соединений Nb выше в щел. среде, то соотношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ в этом случае сдвигается в сторону Nb, что наблюдается в рудных минералах 2-й генерации. В минералах 3-й генерации, связанной с процессами грейзенизации, отношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ резко возрастает. Г. Волков

9Г50. Петрология некоторых пегматитов района Кистон, Блэк-Хилс, Южная Дакота. Orville P. M. Petrology of several pegmatites in the Keystone District, Black Hills, South Dakota. «Bull. Geol. Soc. America», 1960, 71, № 10, 1467—1489 (англ.).—В периферич. частях докембрийского гранитного массива, внедрившегося в докембрийские кварц-слюдистые сланцы, обнаружены 3 пегматитовые жилы сравнительно простого состава. Минералогически они представлены кварцем, плагиоклазом, микроклином, мусковитом, и < 1% всего объема занимают турмалин, гранат и апатит. Опи-

ми типами составляет отношение FeO/Fe_2O_3: в ЗП преобладает FeO, в КФП — Fe_2O_3. Значительное общее содержание щелочей (9,52 и 8,11% соответственно) и преобладание Na над K показывает принадлежность их к натриевому сиенитовому типу порфиров. Наблюдения показывают происхождение ЗП из КФП вследствие процессов последовательного изменения, вероятно, связанного с поздними вулканич. гидротермич. явлениями. Эта гипотеза поддерживается отсутствием четкой границы между названными типами и наличием переходной зоны, в которой порода местами красная с зелеными пятнами, а местами — наоборот.
Н. Халатова

9Г40. **Петрохимические характеристики магматических пород сложного массива Миямото, плато Южное Абукума.** Огура Й. «Тисицугаку дзасси, J. Geol. Soc. Japan», 1960, 66, № 776, 341—351 (японск.; рез. англ.).—Сложно построенный массив зажат между двумя метаморфич. толщами. Восточная его часть сложена основными и средними породами — габброидными, диоритовыми и кварц-диоритовыми. В строении западной части принимают участие кислые разности пород — основные трондьемитовые, трондьемитовые и адамеллитовые, обладающие метаморфич. текстурами. Приведены результаты минералогич. и хим. изучения пород. Показано, что с ростом кислотности пород возрастает конц-ия щелочей и уменьшаются кол-ва щел.-зем. элементов. По данным 8 хим. анализов образцов биотита увеличение отношения MgO : FeO сопровождается уменьшением показателя преломления минерала, а также кол-ва анортитовой молекулы в плагиоклазе. Колич. спектральный анализ 6 образцов роговой обманки, 10 образцов биотита и 10 образцов магнетита свидетельствуют о неравномерной конц-ии микроэлементов в этих минералах.
Г. Волков

9Г41. **Щелочные элементы и таллий в эффузивных породах Северного Кавказа и их петрогенетическое значение.** Воскресенская Н. Т., Короновский Н. В., Титкова Н. Ф., Шуляковская Н. С. «Вестн. Моск. ун-та. Геология», 1960, № 4, 21—28.—В 55 образцах пород из Эльбрусской вулканич. области и 14 образцах из Грузии и Армении определены Na (1,7—3,36%), K (0,8—3,75%), Rb (0,16—2,3 · 10^{-2}%), Tl (0,20—1,60 · 10^{-4}%). Содержание K, Rb и Tl изменяется при переходе от средних к кислым эффузивам, увеличиваясь в липаритах и андезито-дацитах; в андезито-базальтах их меньше всего. Кол-во Rb в андезито-базальтах несколько выше, чем кларковое. Кол-во Tl отвечает среднему его содержанию в основных породах. Однотипные породы разных центров Эльбрусской вулканич. области имеют одинаковые средние кон-ции K, Na, Rb, Tl. Отмечается некоторое обогащение липаритов Тырныауза Tl. Кол-во Tl и Rb в туфах Верхне-Чегемского р-на выше, чем в соответствующих лавах. Для пород всей области отмечается хорошая корреляция между K, Rb и Tl. Однако кол-ва Tl изменяются в ходе эволюции очага (породы поздних фаз обеднены Tl). Это объясняется тем, что при проявлении мощных взрывных извержений из магмы выделились летучие компоненты, в том числе и Tl. Вычисление отношений Rb : K, Tl : K, Rb : Tl показывает, что их величины одинаковы для всех эффузивов разных центров Эльбрусской вулканич. области в связи с общностью магматич. источника.
Г. Волков

9Г42. **Форма лополита Сёдбери.** Hamilton Warren. Form of the Sudbury lopolith. «Canad. Mineral.», 1960, 6, № 4, 437—447 (англ.).—На основе петрохим. данных подтверждается представление о форме массива Сёдбери как крупном лополите, сложенном снизу норитами и гранофирами сверху. Такое строение обусловлено процессами магматич. дифференциации.
Г. Белоусов

9Г43. **К познанию изверженных пород Пунта-дель-Пьетре-Нере (пров. Фоджа, Италия).** Burri Conrad. Zur Kenntnis der Eruptivgesteine der Punta delle Pietre Nere (Prov. Foggia, Italien). «Eclogae geol. helv.», 1959 (1960), 52, № 2, 407—416 (нем.).—Исследованный выход изверженных пород среди осадочных толщ рассматривается как часть субвулканич. интрузива, захваченного гипсовым диапировым ядром и по составу приближающегося к вогезито-керсантитовым лампрофирам. Из хим. анализов 3 разновидностей: 1) оливинсодержащей, 2) богатой биотитом и санидином и 3) обильной авгитом — вытекает, что породы близки к анкаратритам и особенно к вулканич. бомбам и выбросам лав вулканич. областей атлантич. типа. Данные ассоциации минералов рассматриваются как продукты гравитационного обогащения. В непосредственной близости от магматич. очага не исключен последующий привнос щел. полевых шпатов и заполнение ими межзерновых пространств.
Н. Берлин

9Г44. **Вулкан Смбатасар.** Каранетян К. И. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Геологиакан ев ашхархагракан гитутюннер. Изв. АН Арм. ССР. Геол. и геогр. н.», 1960, 13, № 3—4, 33—45 (рез. арм.).—Вулкан расположен в пределах Варденисского хребта, сложенного вулканогенно-осадочными образованиями эоцена, олигоцена, миоплиоцена и раннечетвертичного времени. Описаны строение вулкана, петрография и химизм (включая полуколич. спектральные анализы) лав. Последние представлены черно-серой основной массой, в которой равномерно рассеяно небольшое число вкрапленников плагиоклазов, клинопироксенов и базальтич. роговой обманки (9,8%). Основная масса слагается из микролитов плагиоклаза, клинопироксена, стекла и рудного материала. По своему химизму лавы близки к среднему типу авгитовых андезитов Дэли, от которых они отличаются повышенным кол-вом щелочей и неравномерным содержанием Fe.
Г. Волков

9Г45. **Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов.** Коржинский Д. С. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 21—30. Дискус., 154—162.—Химическая активность компонентов магмы и магматогенных р-ров зависит не только от их конц-ии, но и от общей кислотности-щелочности (К-Щ) среды. Повышение кислотности вызывает понижение активности оснований и повышение активности к-т. Этот эффект находится в прямой зависимости от степени диссоциации последних. Изменение кислотности магматогенных р-ров приводит к определенным р-циям с вмещающими породами и определяется следующими основными случаями: 1) обогащением остаточных магматогенных р-ров кислотными компонентами; 2) инфильтрацией р-ров из менее основных в более основные породы, приводящей к повышению щелочности; 3) воздействием «опережающей волны кислотности», появляющейся за счет кислотно-фильтрационного эффекта (т. е более быстрой фильтрации кислотных компонентов по сравнению с другими). В образовании эндогенных рудных месторождений решающая роль принадлежит режиму К-Щ р-ров. В стадии повышающейся кислотности преобладает растворение пород, при понижающейся кислотности преобладает осаждение в сети трещин. Таким образом, происходит К-Щ-дифференциация. Поскольку в кислотную стадию выщелачиваются значительные массы пород, рудные компоненты последних могут являться существенным источником для последующего рудоотложения. В магматич. расплавах показателем основности является конц-ия O^{2-}, освобождающегося при ионизации оснований и поглощающегося при ионизации к-т, подобно OH в водн. р-рах (напр., $CaO = Ca^{2+} + O^{2-}$; $SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-}$ и др.). К-Щ магмы зависит от режима вполне подвижных компонентов, куда входят наиболее сильные основания и наиболее сильные к-ты (K_2O, Na_2O, HCl, H_2SO_4 и др.), и от хим

кристаллизации (выпадение минералов, богатых сильными основаниями Ca, Mg, и обогащение остаточного расплава SiO_2). Изменение К-Щ расплава приводит к изменению активности его компонентов, котектич. и эвтектич. составов, последовательности кристаллизации и состава переменных минералов. Так, образование аплитовых и лампрофировых пород определяется существованием апоэвтектич. подкисленных и ощелоченных магм. Т. Козинцева

9Г46. Дайки гранитоидов и некоторые особенности генезиса рудоносных растворов. Шипулин Ф. К. В сб. «Петрогр. провинции, изверженные и метаморфич. горн. породы». М., АН СССР, 1960, 92—103 (рез. англ.).—Изучение интрузивных тел группы «отщепленных пород» в различных р-нах СССР позволило установить некоторые генетич. особенности этих пород и ассоциирующих с ними оруденений. Небольшие тела дайковой формы залегания связаны с крупными интрузиями, образуются в завершающий период кристаллизации магмы, наследуют признаки вещественного состава материнских пород и состоят из минералов, кристаллизующихся в интрузии последними. Если в их числе оказывается магнетит, то происходит насыщение им отделяющихся позднемагматич. высокотемпературных газовых р-ров, перенос и последующее отложение в скарнах. Из остаточного эвтектоидного расплава возникают дайки аплитов. Имеется ряд данных, свидетельствующий в пользу послемагматич. и растянутого во времени процесса образования рудоносных гидротермальных р-ров. Эти различные по составу р-ры возникают в интрузивах постепенно по мере охлаждения полностью закристаллизовавшихся пород до т-ры окружающей среды. Охлаждение сопровождается периодич. трещинообразованием и подвижками. Первичные газообразные р-ры обладают большой подвижностью и содержат наряду с галоидами гидриды металлов. Появление водорода является следствием резкого повышения т-ры на контакте, при внедрении интрузии в верхние водонасыщ. горизонты, и разложения воды. Перемещаясь навстречу тепловому потоку (к интрузии), этот водород насыщает раскаленные породы, дает летучие соединения с металлами и служит восстановителем. Различие состава рудоносных р-ров уже в момент отделения от интрузии не исключает влияния вмещающих пород на пути движения. По мере падения т-ры интрузивов на состав послемагматич. р-ров начинают влиять минерализованные подземные воды, обогащенные сульфатами, хлоридами и бикарбонатами щел. и щел.-зем. металлов. Таким образом, интрузивные породы становятся главными источниками металлов, а подземные воды из вмещающих пород — источниками анионной части гидротермальных р-ров. Т. Козинцева

9Г47. Опыт изучения количественной зависимости магнитной восприимчивости магматических и метаморфических пород от содержания в них ферромагнитных минералов. Ефимов Ф. Н. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 752—755.—Разработана и опробована методика магнитно-фракционно-минералогич. анализа на образцах магматич. и метаморфич. пород Украинского кристаллич. щита и частично Курской аномалии. Сделан предварительный вывод, что величина магнитной восприимчивости $\varkappa$ является объективным и очень тонким критерием физ. состояния пород и минералов, которое в свою очередь обусловлено хим. составом минералов и минералогич. составом пород, а также условиями образования и метаморфич. изменениями. Основным фактором, определяющим величину $\varkappa$, является содержание в породах ферроматнитных минералов, главным образом магнетита, а также титаномагнетита, пирротина и др. Возможно также влияние на магнитность пород Fe-содержащих минералов, в частности, мета- и ортосиликатов. Численное значение $\varkappa$ пород и минералов необходимо использовать не только в связи с задачами геологич. истолкования геомагнитных полей, но и при минералогич. и петрографич. исследованиях. Р. Хмельницкий

9Г48. К распределению элементов в осадочных и магматических сульфидных рудах. (К вопросу окси- и сульфофилии). Szádeczky-Kardoss Elemér. Zur Verteilung der Elemente in den sedimentären und magmatischen Sulfiderzen. (Ein Beitrag zur Frage der Oxyund Sulfophilie.). «Freiberger Forschungsh.», 1960, C, № 79, 106—125 (нем.).—На основании обобщения литературных данных рассмотрена связь между элементарным (ионным) составом соединений и их принадлежностью к оксифилам и сульфофилам. Приведены характеристика основных минералов руд, их место в парагенезисе, содержание (табличные данные отсутствуют) в различных фазах магматич. и осадочных пород. Сделан практич. вывод, что обогащение Ge, Ga и, вероятно, другими оксихалькофильными и сульфопегматофильными элементами с определенной статистич. вероятностью происходит в рудах частично смешанного осадочно-магматич. или осадочного происхождения. Ярко выраженные магматическо-гидротермальные месторождения содержат эти элементы в относительно меньших конц-иях. Таким образом, руды осадочного и магматическо-гидротермального происхождения могут различаться на основании микросодержания определенных оксихалькофильных элементов. Если магматич. гидротермальные руды содержат относительно большое кол-во Ge, то это свидетельствует о воздействии латераль-секреционных р-ров. Библ. 35 назв. Р. Хмельницкий

9Г49. К геохимии тантала и ниобия на одном из пегматитовых месторождений Сибири. Сергеева Н. Е. «Вестн. Моск. ун-та. Геология», 1960, № 4, 29—35.—Приведены материалы по распределению Ta и Nb во вмещающих породах (10 образцов) и минералах пегматитов (41 образец). Вмещающие песчано-сланцевые породы характеризуются кларковыми содержаниями Nb (0,002%), а кол-ва Ta (0,003%) в 10 раз превышают кларк. В основных породообразующих минералах содержания Ta и Nb выдержанные (Ta $n \cdot 10^{-4}$, Nb $n \cdot 10^{-3}$). В мусковите их в 10 раз больше, чем в кварце, при этом в мусковите грейзенового комплекса отмечается обогащенность Ta. Аналогичны содержания Ta и Nb в берилле. Довольно высокие их кол-ва обнаружены в биотите, гранате, турмалине, где они замещают Ti, причем в гранате происходит преимущественное накопление Ta. Наличие обоих элементов в касситерите объясняется мелкими включениями колумбит-танталита. Анализ 15 образцов колумбит-танталита различных генераций показывает, что накопление Ta происходит в минерале 3-й генерации. В стадию Na-метасоматоза Nb и Ta переносятся в щел. р-ре в форме комплексных соединений типа фтороксиниобатов и фтортанталатов, которые при выпадении дают труднорастворимые ниоботанталы Fe и Mn. Поскольку растворимость соединений Nb выше в щел. среде, то соотношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ в этом случае сдвигается в сторону Nb, что наблюдается в рудных минералах 2-й генерации. В минералах 3-й генерации, связанной с процессами грейзенизации, отношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ резко возрастает. Г. Волков

9Г50. Петрология некоторых пегматитов района Кистон, Блэк-Хилс, Южная Дакота. Orville P. M. Petrology of several pegmatites in the Keystone District, Black Hills, South Dakota. «Bull. Geol. Soc. America», 1960, 71, № 10, 1467—1489 (англ.).—В периферич. частях докембрийского гранитного массива, внедрившегося в докембрийские кварц-слюдистые сланцы, обнаружены 3 пегматитовые жилы сравнительно простого состава. Минералогически они представлены кварцем, плагиоклазом, микроклином, мусковитом, и $< 1\%$ всего объема занимают турмалин, гранат и апатит. Опи-

сание минералогич. состава сопровождается хим. анализами 29 образцов. Результаты анализов, нанесенные на диаграмму SiO_2 — Ab — Or, лежат около границы фаз кварц — полевой шпат, указывая, что кристаллизация расплава началась с выделения кварца и богатого Na полевого шпата. Считается, что граниты и пегматиты являются образованиями одной магмы.
Г. Волков

9Г51. **О парагенезисе минералов молибдена в некоторых пегматитовых и кварцевых жилах.** Богомолова Л. К. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 157—170.—На материалах изучения нескольких месторождений установлен новый для Урала парагенезис минералов Mo: молибденит (I), гипогенный и гипергенный повеллит, ферримолибдит и впервые обнаруженный неустойчивый ильземанит. Взаимоотношения I и вторичных минералов Mo в реакционных плагиоклазитовых, плагиоклазито-кварцевых и кварцевых жилах различны. Предложена следующая схема окисления I : I и гипогенный оповеллитизированный I в щел. среде → ильземанит; I и гипергенный повеллит в нейтр. или слабокислой среде → ферримолибдит. Приведены результаты неполных хим. и качеств. спектральных анализов названных минералов.
Т. Козинцева

9Г52. **Химическое изучение содержащих редкие элементы минералов из Кюсю. Ортит из Утино и Кофудзи, префектура Фукуока.** Misumi Seizo, Ide Yasushi. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1349—1350, A92 (японск.; рез. англ.).—Приведены результаты хим. и рентгенографич. изучения ортита из пегматитов двух названных районов. Хим. состав соответственно (в %): MgO 0,02; 0,05; CaO 11,49; 10,15; MnO 0,86; 1,46; FeO 11,59; 11,49; Fe_2O_3 3,49; 5,24; Al_2O_3 15,56; 16,14; Ce_2O_3 6,60; 9,12; ΣLa_2O_3 7,49; 5,20; ΣY_2O_3 6,28; 4,65; ThO_2 1,95; 1,79; SiO_2 31,42; 31,30; H_2O 3,56; 2,53; сумма 100,31; 99,12; ф-лы: $(Ca, Mn, \Sigma La, Th)_2(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)_3Si_3(O, OH)_{13}$ и $(Ca, \Sigma Ce)_2(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)_3Si_4(O, OH)_{13}$.
Г. Волков

9Г53. **Мариуполитизация и связанные с ней процессы оруденения.** Царовский И. Д. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 475—478. Дискус., 492—504.—Под термином «мариуполит» понимаются породы эгирин-нефелин-альбитового сочетания породообразующих минералов с ограниченным кол-вом K-полевого шпата. Изменение сиенитовых пород, связанное с возрастанием ΣR_2O за счет привноса Na (с выносом и без выноса K), и резкое повышение степени окисления Fe называются мариуполитизацией. Этот процесс проявляется вне видимой связи с пегматитообразованием, но часто в тесном соответствии с ним. В мариуполитизированных породах обнаруживается наложенное минералообразование, с которым связаны денефелинизация и деэгиринизация. При этом щел. р-рами в породы привносятся Zr, Nb и TR. В зависимости от условий, в которых происходил процесс мариуполитизации, фиксируются 2 типа оруденения: Nb-Zr и существенно Zr. Первое обычно сопутствует Fe^{2+} — Na-виду замещения. При этом заметно возрастает содержание Nb, особенно в приконтактовых зонах с основными породами. Допускается, что их влияние связано с извлечением Nb из минералов пород. Наложенное Na—Si-замещение в мариуполитах сопровождается выносом не только K, но и Ca, что сказывается на смещении отношения Nb : Zr в сторону преобладания Zr.
Г. Волков

9Г54. **Фенитизация и мариуполитизация — типы щелочного замещения пород.** Царовский И. Д. В сб. «Петрогр. провинции, изверженные и метаморфич. горн. породы». М., АН СССР, 1960, 122—132 (рез. англ.).—Изучение Украинской щел. провинции (юго-восток УССР) и анализ литературных данных по зарубежным щел. массивам (Скандинавия, Канада и др.) позволили разграничить процесс щел. метасоматич. преобразования на 2 стадии: 1) фенитизация, связанная с фойяитами и 2) мариуполитизация — ферри-натри-кремниевый тип замещения. В условиях частичной эрозии массива нефелиновых сиенитов (Октябрьский плутон) выделяется 2-этапная фенитизация: 1) субщелочная, протекавшая до становления нефелиновых сиенитов и связанная с перекристаллизацией и метасоматозом пород (извлечение Si, Fe, Mg и Ca); 2) контактово-реакционная — результат воздействия нефелиновых сиенитов. В более позднюю стадию по фенитизированным и нефелиновым породам (точнее — нефелиновым микросиенитам и альбитам) происходила мариуполитизация — образование породы с эгирино-нефелино-альбитовой ассоциацией минералов. Процесс позднего щел. замещения протекал в 2 этапа: 1) обмен щелочей и связывание натрия Fe^{3+}-силикатом (эгиринизация) и 2) обмен щелочей с привносом Si (альбитизация). Последний определяет деструктивное изменение мариуполитов, связанное с обязательным влиянием пегматитового процесса, и по своей направленности противоположен фенитизации (привнос Si вместо выноса). Наличие в Приазовье отщепленной фации нефелиновых сиенитов свидетельствует о разобщенности во времени процессов типа фенитизации и мариуполитизации.
Т. Козинцева

9Г55. **Проявления амфиболовой минерализации в Джезказганском районе и их поисковые геологические критерии.** Ведерников Н. Н., Есенов Ш. Е. «КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР», 1960, № 9, 49—56 (рез. каз.).—В Джезказганском р-не в пермских отложениях обнаружена амфиболовая минерализация. Приведены результаты изучения особенностей литологич. и структурного строения этих участков. Минерализация, представленная рыхлыми, кристаллич. и волокнистыми разностями, приурочена к контакту красноцветной и кенгирской свит нижней перми. В плотных алевролитах обнаружен волокнистый амфибол, в песчаниках — кристаллический, в мергелях — рыхлый.
Г. Волков

9Г56. **Типы метасоматической зональности на контакте доломитов с алюмосиликатными породами и место в ней флогопита (на примере промышленных флогопитовых месторождений СССР).** Лицарев М. А. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 559—562. Дискус., 587—599.—Флогопитовые месторождения возникают при воздействии послемагматич. р-ров на доломиты и находящиеся в контакте алюмосиликатные породы. Для месторождений Алдана, Памира и Слюдянки установлены 2 основных типа метасоматич. зональности. I тип характеризуется присутствием флогопит-пироксеновой зоны, возникающей одновременно с другими зонами, во II типе ее место занимает шпинель-пироксеновая зона. В каждом типе выделены две разновидности в зависимости от наличия или отсутствия паргаситовой зоны. Если в I типе флогопит образуется одновременно с минералами всех других зон, то во II типе образование его является наложенным процессом (р-ция шпинели с пироксеном и замещение этих минералов флогопитом). Образование различных типов зональности за счет одной и той же породы обусловливается, вероятно, различной конц-ией щелочей в воздействующих р-рах (нормальная щелочность для I типа и пониженная в отношении K_2O для II). Существование паргаситовой зоны определяется конц-ией Fe в р-рах или содержанием его в исходных породах.
Т. Козинцева

9Г57. **О лиственитах из околорудно-измененных пород Заиртышского рудопроявления на Алтае.** Чикваидзе В. Б. «КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР», 1960, № 8, 79—81 (рез. каз.).—Листвениты медно-пирротинового рудопроявления встречаются в виде разобщенных линз (в минерали-

зованных зонах дробления), которые чередуются с прослоями турмалинизированных мусковито-и биотито-кварцевых пород с кордиеритом. Минералогич. состав лиственитов (в %): карбонат 60—70, кварц 25—35 и фуксит 5—8. Установлено близкое по времени развитие лиственитизации и комплекса околорудных изменений вмещающих пород. Наиболее вероятным представляется автометаморфич. генезис данных лиственитов.

Т. Козинцева

9Г58. **Грейзенизация — новый тип изменения гранита в Восточных Судетах.** Knotek Zdeněk. Greisenisace — nový yp přeměny žuly ve východních Sudetech. «Přírodovéd. časop. slezský», 1960, **21**, № 2, 271—278 (чешск.; рез. русск.).—В грейзенизированном аплитовидном микроклиновом граните южн. склона горы Рудна микроклин замещается кварцем и мусковитом; изредка появляются пирит и флюорит. В отношении химизма отмечено обогащение гранита W, Mo и Nb ($n \cdot 10^{-2}$%), характерно отсутствие Li и Be; региональный кларк Be в пегматитах массива 0,003%, максим. содержание 0,012%. По металлогенич. специализации массив является послебатолитовым малым интрузивом.

Т. Козинцева

9Г59. **Контактовый метаморфизм в районе хребта Санта-Роза, Невада.** Compton Robert R. Contact metamorphism in Santa Rosa Range, Nevada. «Bull. Geol. Soc. America», 1960, **71**, № 9, 1383—1416 (англ.).—Метаморфические породы района представлены осадочными образованиями, сильно смятыми, метаморфизованными и прерванными штоками гранитов. Породы в основном метапелитовые, но распространены также кварцитовые, известковистые и доломитовые разности. По данным 46 хим. анализов, метапелиты имеют следующий состав (в %): SiO_2 61,3, TiO_2 1,0, Al_2O_3 19,3, Fe_2O_3 1,2, FeO 5,5, MnO 0,07; MgO 1,9, CaO 0,6, Na_2O 1,5, K_2O 3,0, H_2O 3,9, P_2O_5 0,15. Интрузивные породы представлены главным образом, Na-гранодиоритами (приведен хим. состав 2 образцов). До и во время регионального метаморфизма происходило превращение пород с появлением ассоциации: кварц, альбит, мусковит, хлорит и карбонаты. При прогрессивном контактовом метасоматозе, кроме дегидратации, наблюдалась небольшая десиликация и привнос Fe. Последняя стадия кристаллизации интрузивных тел сопровождалась десиликацией контактных роговиков и более поздней регидратацией метаморфизованных пород со значительным привносом K_2O. Во внешней и внутренней зонах контактовых ореолов развиты четыре основных парагенезиса минералов: кордиерит — биотит, кордиерит — андалузит — биотит, ставролит — андалузит — биотит и андалузит — биотит.

Т. Козинцева

9Г60. **О приорите из месторождения Восточной Сибири.** Костин Н. Е., Петрова Е. А., Сидоренко Г. А., Скоробогатова Н. В. В сб. «Минеральн. сырье». Вып. 1. М., 1960, 121—128.—Месторождение приурочено к интрузии гранитоидов, превращенных пневмато-гидротермальными процессами в альбититы. По трещинам в альбититах широко развиты альбит-малакон-рибекитовые жилы с неравномерной вкрапленностью титано-ниобатов. Среди них выявлены две разности: желтая и красно-бурая, которые подверглись хим., термич. и рентгенографич. исследованиям. Хим. состав этих разностей соответственно (в %): Na_2O 0,21; —; K_2O 0,27; —; CaO 0,39; —; MgO 0,15; —; ΣTR_2O_3 36,55; 33,20; ThO_2 1,85; 2,75; UO_2 0,51; 0,68; UO_3 0,57; не определен; Al_2O_3 0,64; 1,60; SiO_2 0,64; 2,04; Fe_2O_3 0,50; 2,0; TiO_2 21,77; 26,10; Nb_2O_3 34,37; 27,62; ZrO_2 —; 0,60; F 0,90; —; H_2O+ 0,52; —; H_2O- —; 2,40; сумма 100,25; 99,21; состав TR (в относительных %): La_2O_3 —; 0,45; Ce_2O_3 —; 1,62; Pr_2O_3 —; 0,59; Nd_2O_3 —; 3,51; Sm_2O_3 6,09; 4,10; Gd_2O_3 9,91; 8,33; Tb_2O_3 4,92; 2,78; Dy_2O_3 20,90; 17,82; Ho_2O_3 3,97; 3,66; Er_2O_3 12,82; 7,46; Tm_2O_3 0,58; 0,89; Yb_2O_3 4,08; 6,0; Lu_2O_3 —; 0,59; Y_2O_3 36,68; 42,20. Обе разновидности характеризуются резким преобладанием ΣY_2O_3, преимущественно Y, Dy и Fr, и низкими содержаниями U и Ta. Отношение $(Na, Ta)_2O_5 : TiO_2$ для первой разности равно 1 : 1,06, для второй 1 : 1,55. Хим. состав минерала близок к составу крайнего члена ряда эшинит — приорит.

Г. Волков

9Г61. **О тигровом глазе и гриквалендите из Кривого Рога.** Петрунь В. Ф. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1960, 89, № 5, 564—570.—Минеральные агрегаты изучены с помощью микроскопич., рентгеноскопич. хим. и полуколичеств. спектроскопич. методов. Тигровый глаз (I) из Кривого Рога оказывается сложной псевдоморфозой гетита и кварца по крокидолит-асбесту с унаследованной параллельно-шестоватой или параллельно-волокнистой текстурой. Как и в Южн. Африке, I приурочен в зоне окисления, но генетически связан не с куммингтонитами, а с «синими» амфиболами, которые быстрее подвергаются лимонитизации и окремнению в гипергенных условиях. Сравнение хим. анализов I и гриквалендита (II) из Южн. Африки показывает, что разница между этими минер. агрегатами определяется лишь содержанием SiO_2, привнос которой в гипергенных условиях играет основную роль в процессе превращения II в I. Автор считает, что в генетич. ряду II—I несомненно существуют промежуточные по содержанию SiO_2 и физ. свойствам разновидности. Исследуемый образец, занимающий промежуточное положение между II и I из Африки, является по ювелирным свойствам настоящим I.

Р. Хмельницкий

9Г62. **О рудоконтролирующем значении структур расслоения для некоторых низкотемпературных ртутных и полиметаллических месторождений.** Федорчук В. П. «Уч. зап. Среднеаз. н.-и. ин-т геол. и минеральн. сырья», 1960, вып. 3, 150—158

9Г63. **Парагенетические ассоциации золота в рудах Ольховского месторождения.** Гребенникова О. Т. «Сб. научн. тр. Иркутский н.-и. ин-т редк. мет.», 1959, вып. 8, 55—63

9Г64. **Петрографическое и рудномикроскопическое обозрение месторождения золота в пров. Альмерия (Испания).** Friedrich Günther. Petrographische und erzmikroskopische Beobachtungen an der Goldlagerstätte Rodalquilar, Prov. Almeria/Spanien. «Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.», 1960, **94**, № 1, 208—227 (нем.; рез. англ.)

9Г65. **Анкерит из золоторудного месторождения Гондо, Вале (Швейцария).** Friedrich Günther. Ankerit von der Goldlagerstätte Gondo, Wallis (Schweiz). «Aufschluss», 1960, **11**, № 8, 215—216 (нем.).—Исследованные гнейсы секутся карбонатными жилками и жильными друзами. В них карбонатный слой толщиной 0,5—1 *см* покрыт веерообразными кристалликами, которые по $N_0 = 1{,}698$, значению межплоскостных расстояний, сильно сдвинутых в сторону доломита — анкерита, и хим. составу (отношение FeO : MgO = 10 : 12) отвечают анкериту.

Н. Берлинг

9Г66. **Об ильваите, гизингерите и дашкесаните из южных участков Дашкесанского месторождения (Азербайджан).** Грудев А. П., Ратникова Г. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Геол. и разведка», 1960, № 5, 89—93.—С помощью оптич., хим. и качеств. спектроскопич. методов изучены три минерала, впервые обнаруженные в данном месторождении. Результаты хим. анализов (в %): ильваит (I) SiO_2 29,15, Al_2O_3 0,62, Fe_2O_3 20,15, FeO 29,53, MnO 4,24, MgO 0,19, CaO 12,94, H_2O 2,02, сумма 98,84; гизенгерит (II) SiO_2 34,12, Fe_2O_3 46,99, MgO 0,83, CaO 3,20, H_2O 14,75, сумма 99,89. По данным спектральных анализов в I содержится также Zn, Co, Ni, Cu, Ti (?). По физ. свойствам, парагенезису и составу выделены две разновидности II: натечная колломорфная разность, развивающаяся в пустотах, и землистый II, развивающийся по пириту; по данным спектральных анализов для последней разновидности II харак-

терно содержание Ag и Sr, которые отсутствуют в II из пустот, а также повышенное содержание Mg, Cu и Ca; обе разновидности II содержат Mn. Хим. анализом в дашкесаните (III) определено содержание Cl, которое колеблется от 1,0 до 3,3%; параллельно увеличению содержания Cl увеличивается коэф. преломления. Сделано предположение, что I является одним из ранних скарновых минералов, формирующихся после породообразующего граната. Выделение II происходило в низкотемпературную стадию гидротермального процесса в условиях повышенного кислородного потенциала и окисления первичных минералов, богатых Fe. III развился заметно позже по отношению к основной массе магнетита. Изучение состава рассмотренных минералов и их взаимоотношений с главными скарновыми минералами позволяет сделать вывод о том, что на ранних стадиях скарнового процесса резко возрастала роль Fe, вплоть до образования магнетита. В более поздние стадии значение Fe уменьшалось. Одновременно создавались благоприятные условия для массовой фиксации Cl в III. При низкотемпературном изменении минералов с высоким содержанием Fe возникали вторичные продукты, также богатые им.

Р. Хмельницкий

9Г67. **Диккит из восточных районов Донбасса.** Зарицкий П. В. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1960, **89**, № 5, 584—588.—Вблизи станции Тацинской Приволжской ж. д. скважиной на гл. 747—767 *м* в песчано-глинистых породах свиты C_2^4 вскрыты кварцево-диккитовые прожилки с подчиненным развитием других минералов. Приведены результаты хим.; термич., качеств. спектрального рентгенографич. и электронографич. изучения диккита. Его хим. состав (в %): SiO_2 46,24, Al_2O_3 39,77, H_2O^+ 13,50; ф-ла $Al_{4,02}[Si_{3,98}O_{10}](OH)_{7,74}$. Условия залегания, парагенезис минералов, сходство минералогич. состава прожилков с составом жильной массы Никитовского месторождения Hg и полиметаллич. месторождений Нагольного кряжа позволяют считать кварцево-диккитовые прожилки гидротермальными образованиями.

Г. Волков

9Г68. **Новые воззрения о появлении меди в осадочных образованиях нижнего цехштейна.** Ekiert Franciszek. Neue Anschauungen über die Herkunft des in den Sedimenten des unteren Zechsteins auftretenden Kupfers. «Freiberger Forschungsh.», 1960, C, № 79, 190—201 (нем.).—Критикуются существующие теории образования крупных месторождений Cu в нижнем цехштейне и выдвинута гипотеза, согласно которой источником Cu в этих месторождениях являются гидротермальные р-ры, проникшие в верхние зоны земной коры с глубины ~15 *км*. С этих позиций многочисленные месторождения, рассматриваемые ранее как классические осадочные, имеют гидротермальное происхождение.

Р. Хмельницкий

9Г69. **К геохимии Усинского марганцового месторождения.** Пушкина З. В. «Докл. АН СССР», 1960, **135**, № 1, 176—178.—Оруденение приурочено к богатым Mn нижнекембрийским известнякам и представлено родохрозитовым мангано-кальцитовым типом. Распределение Co, Cu, V, Ni, Cr, P, Mn, C(орг.) и CO_2 изучалось на 9 образцах родохрозитовых руд, 3 мангано-кальцитовых, 4 марганцевых известняков, 16 известняков и 7 глинистых сланцев. Установлено, что кол-во Cu, Ni и Co в Mn-рудах и Mn-известняках выше, чем в известняках, и не обнаруживает прямой зависимости от общего содержания Mn. Обогащение руд Ni, Co и Cu связано с их сорбцией гелями Mn. Cr в рудах и известняках очень мало, V отсутствует. Эти элементы появляются в глинистых сланцах с различными конц-иями C(орг.). Сланцы характеризуются также повышенными кол-вами Ni и Co. Особенности распределения V и Cr свидетельствуют, что эти элементы переносились речными водами в составе взвесей. Cu, Ni и Co мигрировали в форме р-ров, что и обусловило их накопление в Mn-рудах.

Г. Волков

9Г70. **О минералах, образовавшихся при выветривании бокситов Южноуральского бассейна, и их роли в геохимии бокситов.** Гладковский А. К., Шарова А. К. «Изв. высш. учебн. заведений. Геол. и разведка», 1960, № 7, 130—134.—В коре выветривания девонских бокситов обнаружены вторичные минералы: гиббсит, фельзобанит, аллофан. Приведены физ., оптич., термич., рентгенографич. и хим. характеристики этих минералов. Все они образовались при выветривании бокситов в ходе воздействия H_2SO_4 (выделившейся при разложении серых и темно-серых пиритизированных бокситов) на диаспор или бёмит. При отсутствии SiO_2 в поверхностных водах образуется фельзобанит по схеме: $2H_2SO_4 + 8AlO(OH)$ (бёмит) $+ 14H_2O = 2Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$. В присутствии SiO_2 образуются все три минерала: $2H_2SO_4 + 16AlO(OH) + 22H_2O + 4SiO_2 = 2Al_4(SO_4)(OH)_{10}5H_2O + 4Al(OH)_3 + 2[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O]$.

Г. Волков

9Г71. **Гипергенное изменение цинковых и свинцовых отложений в известняках.** Takahashi Taro. Supergene alteration of zinc and lead deposits in limestone. «Econ. Geol.», 1960, **55**, № 6, 1083—1115 (англ.).—Описаны парагенетич. ассоциации гипергенных минералов Zn и Pb из 3 районов США, отличающихся по т-ре и химизму преобразующих р-ров. Экспериментально установлена зависимость растворимости указанных минералов от величины pH и конц-ии CO_2 в р-рах. На основании проведенных исследований объяснена распространенность различных Zn-минералов в изученных районах, в частности обычное нахождение гидроцинкита в аридных областях и редкость его в гумидных областях. Тесная парагенетич. связь смитсонита, гидроцинкита и гемиморфита в природных условиях определяется близкой растворимостью этих минералов в слабощел. среде (pH 7—8, конц-ия CO_2 0,03 *моль/л*). При рассмотрении устойчивых полей различных минералов, построенных на величинах pH, Eh, конц-ии S или CO_2, установлены следующие закономерности: 1) платтнерит образуется из слабощел. р-ров с $Eh > 0{,}7$ *в*; 2) массикот и миниум устойчивы в р-рах, не содержащих CO_2; 3) церуссит устойчив в карбонатной среде; 4) в присутствии Mo вульфенит имеет большую устойчивость по сравнению с церусситом; 5) гринокит легко растворим в щел. среде (в окислительных условиях) и устойчив в кислом р-ре при слабом окислении или в восстановительных условиях. Приведенные результаты 32 полуколич. спектральных анализов минералов и пород показали, что источником Mo и As в гипергенных фациях является галенит, а V и P — вмещающие породы (известняки, сланцы).

И. Липеев

9Г72. **Минералого-петрографическая и химическая характеристика промышленных типов железных руд Ангаро-Питского бассейна.** Юдин Н. И. В сб. «Перспективы пром. освоения Ангаро-Питск. железорудн. бассейна». М., АН СССР, 1960, 39—46.—Осадочные железорудные месторождения включают следующие парагенетич. типы: хлорито-гематитовый, хлорито-сидерито-магнетитовый и сидерито-магнетито-гематитовый. Определен хим. состав отдельных типов и выделенного хлоритоида. По данным полуколич. спектральных анализов (в статье не приводятся), руды содержат незначительные кол-ва микроэлементов.

Г. Воробьев

9Г73. **Заметки по классификации карбонатных пород на основании химического состава.** Chilingar George V. Notes on classification of carbonate rocks on basis of chemical composition. «J. Sediment. Petrol.», 1960, 30, № 1, 157—158 (англ.).—Перечисляя предложенные ранее классификации карбонатных пород, автор указывает, что ценность предложенной им классификации известняков и доломитов на основании отношения Ca : Mg с подразделением в зависимости

от способа образования (см. РЖГео, 1959, № 2, 2650) состоит в том, что она одновременно учитывает состав и генетич. признаки. Н. Берлинг

9Г74. **Вопросы геохимии, относящиеся к месторождению Монтепони [Юго-Зап. Сардиния].** Cocco G., Uras I. Problemi geochimici relativi al giacimento di Monteponi. «Atti. Soc. tosc. sci. natur.», 1959 (1960), A66, № 2, 362—382 (итал.; рез. англ.).—48 образцов доломитов из известково-доломитового месторождения были подвергнуты хим. анализу для определения отношений $CaO : MgO$, $CaO : Fe_2O_3$ и $(CaO + Al_2O_3) : (MgO + Fe_2O_3)$ как показателей процесса доломитизации. Содержание Pb и Zn как показателей рудной минерализации определялось рентгено-спектральным методом. Статистич. обработка полученных данных (графики и гистограммы) свидетельствует о естественном механизме распределения Pb и Zn в исследованных доломитах и отсутствии взаимосвязи между доломитизацией и Pb—Zn-минерализацией. Н. Халатова

9Г75. **Засоленность пород каракумской свиты.** Решинская Л. Г. «Вестн. Моск. ун-та. Геология», 1960, № 4, 36—46.—В каракумской свите выделяют две пачки: нижнюю песчано-глинистую и верхнюю песчаную. Изучение состава солей 9 разрезов позволяет говорить, что они представлены карбонатами (10—26%) и гипсами (0,011—3,5%). Содержание легкорастворимых солей невелико: в песчаных разностях 0,2—0,5%, в глинистых 1,2—2,0%. На глубине 15,7 *м* их величина постоянна (1%), и соли представлены хлоридами R_2O, в меньшей степени сульфатами R_2O. В породах более тяжелого состава отмечаются повышенные содержания водорастворимых солей, гипса и карбоната. В верхней пачке содержится до 30% карбонатов, кол-во которых с глубиной уменьшается; гипса <1%. В перевеваемом слое содержание гипса возрастает до 7%. Легко растворимых солей в песках этой пачки мало $(n \cdot 10^{-3}\%)$. Г. Волков

9Г76. **Агрономические руды Башкирии.** Вахрушев Г. В. В сб. «Почвы Башкирии и пути рациональн. их использования». Вып. 3. Уфа, 1960, 28—53.—Приведены результаты хим. изучения различных агрономич. руд (фосфатных, калий-натриевых, серных, органоминеральных), месторождения которых расположены на территории Башкирии. Г. Волков

9Г77. **Малые элементы в ангидритах и эпигенетических гипсах Пермского Предуралья.** Кропачев А. М. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1960, 89, № 5, 598—602.—Иреньская свита кунгурского яруса представлена сульфатными породами — ангидритами (I) и гипсами (II), содержащими значительные кол-ва малых элементов. Хим. состав I и II представлен в виде таблицы с 14 и 8 анализами (на основные компоненты). Состав малых элементов определялся спектральным анализом (360 проб). В I обнаружены (в %): B 0,0016, Sr 0,06, Mn 0,012, Cu 0,0005, V 0,0; в **II** B 0,0017, Sr 0,135, Mn 0,037, Cu 0,0023, V 0,0002. В I конц-ии B и Mn близки к их кларку в осадочных породах, а содержание Sr выше его кларка; кол-во Cu и V значительно ниже кларкового. Аналогично распределение этих элементов и в II. Спектральным анализом удалось установить, что в процессе гидратации I происходит перераспределение малых элементов. Содержание Mn, Sr, Cu и V в II значительно выше, чем в I (для Mn в 3,5—8 раз, для Sr в 3 раза, для Cu в 12 раз). Обогащение II малыми элементами свидетельствует о миграции и захвате их II при гидратации I. Считается, что основным источником малых элементов являются подземные воды, из которых они захватывались и удерживались слоистой решеткой II. Г. Волков

9Г78. **Элементы-примеси в гипсовых конкрециях отложений средне-верхнечетвертичного возраста аридной зоны.** Добровольский В. В. «Геохимия», 1960, № 7, 644—645.—Приведены сводные данные хим. и спектроскопич. изучения конкреций, возникших при почвообразовательных и гипергенных процессах в аридной зоне. Установлено, что конц-ия всех малых элементов в этих конкрециях ниже, чем во вмещающих породах. Исключение составляет только Sr, кол-во которого здесь увеличивается в 3—5 раз. В конкрециях карбонатного и хлоридно-сульфатного состава накопление Sr происходит менее интенсивно. Г. Воробьев

9Г79. **К минералогической характеристике Окуз-Булакского соляного месторождения.** Ефименко Л. С., Азарова Е. И. «Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н.», 1960, № 3, 38—42.—Кристаллооптическим и термографич. методами изучены пробы, представленные в основном галитом и сильвинитом (21,60—42,37% KCl). В виде ничтожных примесей присутствуют левеит и астраханит. В нерастворимом в воде остатке установлены магнезит, кальцит, брейнерит, мусковит, гипс и контронит. Нонтронит и брейнерит характерны для морских осадков, образованных в теплом климате. Н. Берлинг

9Г80. **Генетические типы фосфоритов Западного Прибайкалья.** Егорова О. П. «Геология и геофизика», 1960, № 7, 31—49 (рез. англ.).—В Западном Прибайкалье различают морские геосинклинальные и континентальные фосфориты, которые делятся на ряд подгрупп и разновидностей. Последние охарактеризованы в отношении физ., оптич. и некоторых хим. свойств. Полные хим. анализы приведены для 15 образцов. В морских фосфоритах глинистое в-во представлено аллофаном и сапонитом группы монтмориллонита — бейделлита, в континентальных — минералом группы гидрослюд, иллитом. Монофосфаты, практически лишенные примесей, сложены изотропным фосфатным минералом, обладающим кристаллич. структурой. По данным спектрального анализа, в монофосфатах присутствуют примеси Co, Ni, Ti, Sr, Be < 0,01% и Ca, Mo, V, Pb, Cu, Zn < 0,001%. В некоторых других разновидностях отмечены Sr, Be и Li, а в континентальных фосфоритах обнаружены повышенные содержания редких элементов. Н. Берлинг

9Г81. **К минералогии гипергенеза четвертичных отложений Центрально-Русской лесостепи.** Добровольский В. В. «Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол.», 1960, 35, № 4, 83—99 (рез. англ.).—Приведены результаты минералогич., хим. и качеств. спектрального изучения новообразований (Нв) четвертичных отложений. Нв возникают метасоматически с замещением коллоидно-дисперсной массы, иногда сопровождающейся коррозией кварцевых частиц. Преобладание метаколлоидных структур указывает на колл. состояние новообразованного в-ва. При гипергенезе Ca, Mg, Fe, Mn, SiO_2, P приобретают подвижность и местами концентрируются, способствуя возникновению Нв. В процессе перемещения принимают участие и рассеянные элементы, в результате чего Нв, возникшие за счет метасоматоза, обогащаются элементами-примесями. При этом происходит накопление отдельных элементов в определенных Нв (Sr концентрируется в сульфатных и карбонатных образованиях, Ni — в железистых, Ba — в марганцевых). Наиболее четкое избирательное накопление характерно для Ba, Sr, Cu, Ni, Co, Cr, As. Почти во всех Нв обнаружены Ti, V, Zr, Ga, Zn, Pb. Для каждой ландшафтно-геохим. зоны характерны Нв определенного состава. В лесостепных условиях преобладают карбонаты Ca и железистые формы, в таежно-подзолистой первые отсутствуют, но широко распространены железистые образования. В степных и полупустынных условиях наиболее характерны сульфатные и карбонатные образования, а железистых очень мало. Г. Волков

9Г82. **Распределение химических элементов в глинистых минералах.** Катченков С. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 3, 680—683.—Исследовались глини-

стые минералы различного генезиса: из морских осадочных (I), континентальных (II) и современных отложений (III). Использовались рентгеноскопич., термич., электронномикроскопич. методы; одновременно спектроскопич. и хим. методами определялись некоторые элементы, в том числе малые, органич. углерод и битум. Приведены средние содержания хим. элементов и глинистых минералов во фракции $< 0{,}001$ *мм* и коэф. конц-ии элементов в глинистых минералах по отношению к породе. Показано, что глинистые минералы II несколько беднее щел.-зем. элементами, что объясняется преобладанием в них каолинитовых глин, а по содержанию остальных элементов они отличаются незначительно от минералов I. Глинистые минералы III содержат больше Na, Ca, Mg, Sr, Ba, Mn, Cu и несколько меньше остальных элементов; они представлены гидрослюдами, иногда с незначительной примесью каолинита. Содержание органич. углерода во всех минералах колеблется незначительно, тогда как битума в минералах I содержится в два с лишним раза больше, чем в минералах II. Приведенные исследования показывают, что распределение ряда элементов в глинистых минералах зависит от физ.-хим. свойств элемента, условий образования минерала, состава материнских пород и интенсивности хим. выветривания (климата). В минералах I и II эти различия могут быть замечены по соотношениям пар элементов.
Р. Хмельницкий

9Г83. **Палыгорскитовая глина из Черкасского месторождения бентонитоподобных глин.** Куковский Е. Г., Островская А. Б. В сб. «Бентонитовые глины Украины». 4. Киев, АН УССР, 1960, 15—23.—Исследование производилось с помощью термич., рентгеноскопич., микроскопич., электронномикроскопич. и хим. методов; определены также адсорбционные характеристики. Исследуемые глины представляют большой интерес как высококачественный сорбент, обладающий хорошей активностью и отсутствием способности к увеличению объема. Касаясь предварительных генетич. выводов, авторы отмечают сохранение структурных исходных минералов (амфиболов), по которым в процессе выветривания образовался палыгорскит. Образование всей толщи, вероятно, проходило в результате выветривания амфиболов и пироксенов в морском бассейне. Наличие массивов основных и ультраосновных пород на территории Украинского кристаллич. массива предполагает находки палыгорскитовых глин в отложениях миоценового времени, где, по-видимому, магнезиальная обстановка была весьма благоприятной.
Р. Хмельницкий

9Г84. **О некоторых особенностях изменения глинистых минералов в связи с нефтеобразованием.** Зхус И. Д. «Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол.», 1960, 35, № 4, 22—29 (рез. англ.).—Нефтематеринские глинистые отложения Предкавказья характеризуются широким развитием монтмориллонита, гидрослюдированного монтмориллонита и гидрослюд. В процессе преобразования органич. в-ва монтмориллонит замещался гидрослюдой. В восстановительных условиях происходит насыщение органич. в-ва Н, что сопровождается увеличением щелочности среды. При этом повышается подвижность Al_2O_3 и SiO_2, и Si^{4+} в тетраэдрич. сетках монтмориллонита замещается на Al^{3+}. Избыточный отрицательный заряд компенсируется K^+, постоянно существующим компонентом морской среды, который занимает структурно-фиксированное положение между слоями, увеличивая жесткость связи и слоев. Подобное преобразование глинистых минералов сопровождается выделением энергии и уменьшением сорбционной способности. Благодаря последнему сорбированное органич. в-во освобождается и получает возможность перемещения.
Г. Волков

9Г85. **Рассмотрение органических компонентов и литологии нефтематеринских пород в бассейне Нагаока, префектура Ниигата. (Изучение нефтематеринских пород).** Kato Iwao, Abe Masahiro. Consideration on organic constituents and lithology of the resource-rocks of petroleum in the Nagaoka basin, Niigata Prefecture. (Studies on the resource-rocks of petroleum). «Sci. Repts Tohoku Univ.», 1960, Ser. 3, 6, № 3, 513—526 (англ.).—Для установления связи между литологич. особенностями нефтематеринских пород и распределением в них органич. компонентов изучены 143 образца различных сланцев из скважин и поверхностных проб трех складчатых зон бассейна. Приведены также литературные данные о свойствах сырых нефтей. Вниз по разрезу наблюдается тенденция к увеличению выхода экстракта, органич. компонентов, который достигает максимума в отложениях формации Тэрадомари. Содержание экстракта выше в мелкозернистых обломочных осадках и особенно в темных сланцах (темно-серые плотные аргиллиты), залегающих глубже 1554 *м*. Свойства сырых нефтей (по 24 пробам из различных отложений): d_4^{15} 0,8231—0,9481, содержание (в %) S 0,046—0,654, связанный C 0,06—5,57. Нефти из складчатых зон Тэрадомари и Центральной малосернисты и содержат мало связанного углерода, нефти из складчатой зоны Хигасияма содержат значительно больше S и связанного C.
И. Лейфман

9Г86. **Влияние смачиваемости на удельное сопротивление карбонатных пород из нефтяного резервуара.** Sweeney S. A., Jennings H. Y., Jr. Effect of wettability on the electrical resistivity of carbonate rock from a petroleum reservoir. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 5, 551—553 (англ.).—Для получения критериев, характеризующих породы в нефтяных месторождениях, исследовалось 25 образцов из кернов пористых карбонатных пород (месторождения не указаны). Определялось уд. сопротивление образцов, содержащих различное кол-во электролита и алифатич. углеводородов. Разница в поведении карбонатов, смоченных преимущественно углеводородами, объясняется величиной и характером пор.
Р. Хмельницкий

9Г87. **К характеристике рассеянного органического вещества осадочных пород Прибалханского района.** Старобинец И. С., Парпиев А., Олексин П. Е. «Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н.», 1960, № 3, 64—72.—Изучено 76 образцов пород мезокайнозойского комплекса, полученных при бурении или отобранных из обнажений. Пределы содержания (в %): нерастворимый в HCl остаток породы 23,6—98,5, органич. углерод 0,04—1,57, битум А до 0,04, битум А + С до 0,142, гуминовые к-ты до 0,46, нерастворимая часть органич. в-ва до 2,02. Наиболее обогащены органич. в-вом юрские отложения Большого Балхана, однако доля как битумной, так и гуминовой частей в органич. в-ве ничтожна, что позволяет отнести его к угольному ряду и к геохим. типу каменных углей. Битумы из глин третичных отложений и сенона наиболее восстановлены; наименее восстановлены битумы сеномана и среднего альба. В общем восстановленность битума уменьшается со стратиграфич. глубиной. Нефтеносные плиоценовые отложения Прибалханского р-на по характеристике органич. в-ва не выделяются среди других отложений. Небольшое содержание органич. в-ва, повышенная доля гуминовых в-в и пониженное содержание битумов позволяет также отнести это в-во к угольному ряду и геохим. типу бурых углей. Данные отложения не могли являться нефтепроизводящими.
И. Лейфман

9Г88. **К характеристике распределения серы по фракциям компонентного анализа битумов.** Беляева Л. С. «Тр. Всес. н.-и. геологоразвед. ин-та», 1960, вып. 155, 97—125.—Приведены литературные и эксперим. данные о соотношении масел, смол, асфальтенов и содержании в них S для 101 образца нефтей и битумов Второго Баку, Сев. Кавказа, Эмбы, Сибири и других районов. Вычислены коэф. корреляции между со

держанием асфальтово-смолистых в-в, асфальтенов и кол-вом в них S. Установлено, что в мало- и высокосернистых битумах наблюдается прогрессирующее возрастание кол-ва S в ряду масла — смолы — асфальтены. Доля S, приходящаяся на асфальтово-смолистую часть, увеличивается при переходе от малосмолистых нефтей к твердым битумам, независимо от степени обогащения битума S. При повышенной осерненности меньший процент S наблюдается в асфальтово-смолистой части битума; у малосернистых битумов относительно меньший процент S — в масляной части. По-видимому, аналогичная зависимость имеет место и для асфальтенов. Выявленные признаки различий между малосернистыми и высокосернистыми битумами в части распределения S указывают на необходимость изучения геохим. обстановки осернения.

И. Лейфман

9Г89. **Гипотеза аккумуляции углеводородов осадка в виде сырой нефти.** Baker E. G. A hypothesis concerning the accumulation of sediment hydrocarbons to form crude oil. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, **19**, № 4, 309—317 (англ.).—На основании литературных и эксперим. данных рассмотрена возможность образования нефти в результате миграции нефтеподобных углеводородов в природных водн. р-рах (РЖХим, 1960, № 8, 30351). Изучено распределение отдельных типов углеводородов в современных осадках и сырой нефти в связь растворимости углеводородов в природных водах с их конц-ией в сырой нефти. Предложен механизм формирования нефти. По мнению автора, наличие некоторых одинаковых типов углеводородов в современных осадках и сырых нефтях свидетельствует, по-видимому, об их происхождении из органич. соединений, выработанных живыми организмами. Присутствие в водах природных растворенных в-в увеличивает селективную растворимость в них углеводородов в соотношениях, соответствующих содержанию этих углеводородов в сырых нефтях. Углеводороды, освобождающиеся при попадании вод из пород в пески, существуют вначале в виде капель, которые могут соединяться и собираться в более высоких частях породы-резервуара, образуя нефтяные площади. Предложенная гипотеза согласуется, по-видимому, с геологич. данными о местонахождениях нефти и хим. данными о составе углеводородов осадка и сырой нефти. Библ. 19 назв.

И. Лейфман

9Г90. **Диагенез продуктов обмена веществ и дискуссия о происхождении нефтяных углеводородов.** Breger I. A. Diagenesis of metabolites and a discussion of the origin of petroleum hydrocarbons. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, **19**, № 4, 297—308 (англ.).—На основании исследований автора и литературных данных рассматривается роль важнейших продуктов обмена в-в (белков, углеводов и жиров), а также лигнина и пигментов в процессах нефтеобразования. Предложен механизм р-ций, ведущих от жирных к-т к смесям алифатич., алициклич. и ароматич. углеводородов. Белки и аминокислоты неустойчивы и могут разлагаться при биохим. процессах, давая CO_2, H_2O, NH_3, N_2 и H_2S. Некоторые белки (гемоглобин) при разложении могут дать устойчивые к биохим. распаду в-ва, напр. порфирины, найденные в нефти. Углеводы сильно подвержены биохим. деятельности, однако в некоторых условиях могут сохраняться в течение геологич. времени. В результате биологич. процессов природные глицериды быстро исчезают из осадка. Жирные к-ты, имеющие в основе углеводородоподобные структуры и высокую степень устойчивости по сравнению с другими продуктами обмена в-в, представляют класс в-в, особо интересных для происхождения нефти. Первоначальное биологич. разложение и ассоциация по р-ции Дильса — Альдера может превращать жирные к-ты в соединения с прямой цепью как с нечетным, так и четным кол-вом углеродных атомов, в алициклич. соединения, и далее при дегидрогенизации в ароматич. соединения. Многочисленные возможности, возникающие при р-циях насыщ. и ненасыщ. соединений, могли легко привести к смеси структур, найденных в сырой нефти. Сырая нефть могла образоваться в осадках с высокой конц-ией жиров. Поэтому парафинистый характер старых и нафтеновый и ароматич. характер молодых нефтей вероятно связан с изменениями в насыщ. и ненасыщ. жирах. Библ. 15 назв.

И. Лейфман

9Г91. **О наличии урана в золе португальских антрацитов.** Herculano de Carvalho A., Legrand de Moura M. O urânio nas cinzas das antracites portuguesas. «Tecnica», 1960, **34**, № 302, 449—450 (порт.).—Кратко рассмотрены результаты систематич. исследования горючих ископаемых, в частности антрацитов из месторождений Педро-да-Кова и Пейхао, с целью установления присутствия U в золе. U определяли описанным ранее методом (РЖХим, 1958, № 22, 73723). Отмечено, что в пробах золы в 1940 г. содержание U_3O_8 составляло для исследованных месторождений 0,033 и 0,036%, в то время как к 1957 г. оно изменилось соответственно до 0,025 и 0,045%. Приведены результаты определений других микропримесей. Изучены возможности рекуперации U из золы.

Т. Леви

9Г92. **К геохимии германия в Пильзенском каменноугольном бассейне.** Zahradník Lubomír, Tyroler Jiři, Vondráková Zdenka. Příspěvek ke geochemii germania v Plzeňské kamenouhelné pánvi. «Věstn. Ústřed. ústavu geol.», 1960, **35**, № 6, 459—468 (чешск.; рез. русск.).—Исследовано содержание Ge в угольных пластах в зависимости от мощности, расстояния до кровли или подошвы и петрографич. состава вмещающих пород. Определено также содержание Ge в подземных водах и гидротермальных рудных жилах, связанных с гранитными интрузиями данного района. Предполагается, что Ge мог поступать в уголь не столько из рудных жил, где его содержание составляет $1—3 \cdot 10^{-4}\%$, сколько из самих гранитов. Этот процесс происходил в период мощного вулканизма, когда минерализованные р-ры могли содержать его в 10 и 100 раз больше, чем сейчас (1—10 *мг/м*^{3}). Происходившие при этом процессы метаморфизма облегчали проникновение Ge в угленосные толщи и его хим. сорбцию углями. Эти выводы подтверждаются данными по сорбционной способности угля, сравнительно легкой выщелачиваемости из него Ge, приуроченностью максим. кол-в Ge к краевым частям пластов, а также к участкам их выклинивания и наибольшего проявления метаморфизма.

Г. Воробьев

9Г93. **Образование вторичных минералов на первой стадии формирования почв.** Горбунов Н. И., Сун Да-чен. «Докл. сов. почвоведов к VII Междунар. конгрессу в США». М., АН СССР, 1960, 453—460 (рез. англ.).—См. РЖХим, 1961, 8Г94.

9Г94. **Формирование химического состава почвенных растворов под влиянием грунтовых вод.** Шаврыгин П. И. «Почвоведение», 1960, № 12, 98—101 (рез. англ.).—Возрастание конц-ии грунтовых вод и почвенных р-ров сопровождается р-циями взаимодействия между поглощающим комплексом почвы и водн. р-ром. Концентрирование грунтовых вод и почвенных р-ров при их испарении, помимо обменных р-ций, обычно приводит к переходу в твердую фазу почвы бикарбонатов Ca и Mg и гипса. Взаимодействие водн. р-ров с почвой нередко сопровождается переходом из почвы в р-р некоторых легкорастворимых солей.

Резюме автора

9Г95. **Геохимическое распределение меди и кобальта в некоторых почвах, развитых на кристаллических сланцах области Сучавы, Р. Н. Р.** Ababi V. Distribuţia geochimică a Cu şi Co in unele soluri evoluate pe şisturi cristaline din Regiunea suceava. «An. ştiinţ. Univ. Iaşi», 1960, Sec. 1, 6, № 1, 187—197 (рум.; рез. русск.,

франц.).—По содержанию валового Cu и Co изучаемые почвы разделяются на 2 группы: почвы с большим содержанием Cu и Co, развитые на серицитохлоритовых сланцах и на сланцах с марганцевыми минералами, и почвы с пониженным кол-вом Cu и Co, развитые на хлоритовых сланцах. Среднее содержание для всех исследованных почв: Cu 19,61, Co 3,49 *г/т*. Максим. частота распределения в почвах Cu 0—15, Co 0—2 *г/т*. Установлена связь между содержаниями Cu, Co и Mn, объясняемая изоморфизмом и тождественными условиями образования почв. В верхних горизонтах кол-во подвижного Cu 0,69—7,90, кол-во подвижного Co 0,04—0,88 *г/т*. В некоторых почвах наблюдается пониженное кол-во подвижного Co.

Резюме автора

9Г96. Исследование химического поведения коллоидов в черноземах Японии. Часть 3. Влияние некоторых органических кислот на способность почв вулканического туфа Дайсен фиксировать фосфаты. Hosoda Katsumi, Takata Hideo. «Тоттори ногаку кайхо, Trans. Tottori Soc. Agric. Sci.», 1960, **12**, March, 77—82 (японск.; рез. англ.).—Произведено эксперим. исследование влияния величины pH на способность гумусовых и некоторых органич. к-т предотвращать фиксацию фосфатов почвами. Опыты проведены на почвах вулканич. туфа Дайсен и аллювиальных, с применением уксусной, винной, щавелевой и янтарной к-т в конц-иях от 1 до 0,01 ммоля и гуминовых к-т в конц-иях 0,1 и 0,01%. В опытах выявлено: максим. фиксация фосфатов туфовой почвой происходит при pH 5,0. Кривая фиксации для этой почвы подобна кривой для Al-систем, с некоторым влиянием Fe, тогда как кривая фиксации аллювиальных почв сходна с кривой системы Fe. Наибольшую способность предохранять фосфаты от фиксации почвой проявляют цитраты, наименьшую — янтарная к-та. Наибольшая эффективность лимонной к-ты проявляется при pH 8 для туфовой почвы и 7 для аллювиальной; влияние винной к-ты для обеих почв наиболее эффективно при pH 7. Часть 1 см. РЖХим, 1958, № 7, 21025.

Т. Попова

9Г97. К химии почвенного органического вещества. Deuel H., Dubach P., Mehta N. C., Bach R. Zur Chemie der organischen Substanz des Bodens. «Schweiz. Z. Hydrol.», 1960, **22**, № 1, 111—121 (нем.).—Дан обзор современного состояния изученности органич. в-ва почв. Описаны методы и результаты собственных исследований авторов, касающихся состава и характера полисахаридов и гуминовых в-в. Почвенные полисахариды оказались смесью различных полисахаридов, которые были разделены с помощью хроматографич. метода на фракции. Изучена их роль в образовании почвенных отдельностей. Считая, что гуминовые в-ва различных почв не имеют принципиальных различий, авторы избрали для исследования гуминовое в-во горизонта *B* подзолистой почвы, так как оно легче поддается извлечению при помощи комплексующих р-ров (этилендиаминтетрауксусной к-ты) и разб. к-т. Гуминовые в-ва, по выводу авторов, представляют ряд родственных очень реакционноспособных соединений, легко переходящих одно в другое.

Т. Попова

9Г98. Исследования черной гуминовой кислоты как глинисто-гумусового комплекса. Часть I. Извлечение черной гуминовой кислоты из гумусовой почвы на вулканическом туфе. Hayashi Tsunetomo, Nagai Takeo. «Тоттори ногаку кайхо, Trans. Tottori Soc. Agric. Sci.», 1960, **12**, March, 69—76 (японск.; рез. англ.).—Произведены опыты для установления комплексного глинисто-гумусового характера черной гуминовой к-ты и для выяснения, какая фракция гуминовых к-т принимает участие в почвенных комплексах. Выяснено: 1) черные гумусовые к-ты, извлекаемые из изученных почв 0,25%-ным р-ром NaOH, связаны с большим кол-вом глинистых в-в, обладающих высоким отношением SiO_2/R_2O_3; 2) эти к-ты не растворимы непосредственно в 2%-ном р-ре NaOH, но после обработки смесью HF + HCl 60% органич. в-ва растворяются в нем; это свидетельствует, что они присутствуют в виде глинисто-гумусового комплекса; 3) эти комплексы составляют основные темноокрашенные фракции гуминовых в-в почв и очень схожи с фракциями III и IV, выделяемыми хроматографически из типа A гумусовых к-т.

Т. Попова

9Г99. Вода в морских осадках при их диагенезе. Тагеева Н. В. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 4, 917—919.—В раннюю стадию диагенеза осадки и поровые р-ры сохраняют палеогеографич. черты седиментации, поровая вода преобладает над адсорбционной, причем общее ее содержание по весу больше остальной части осадка, тип поровых вод SO_4-Na или Cl-Bg, уплотнение осадка происходит под влиянием давления. В позднюю стадию диагенеза осадки и поровые р-ры сильно изменяются, содержание поровой воды уменьшается и составляет по весу в среднем $< 20\%$ остальной части осадка, тип поровых вод Cl-Ca, уплотнение осадка происходит под влиянием старения коллоидов.

М. Яншина

9Г100. Распределение свободного сероводорода в осадках Черного моря. Волков И. И. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 3, 676—679.—H_2S в Черном море образуется в основном в поверхностном слое осадков в результате микробиологич. процессов редукции сульфатов. Содержание H_2S (в *мг/л* иловой воды) в осадках меняется от 0 до 100, не зависит от кол-ва органич. в-ва. В осадках пологих склонов H_2S появляется с гл. ~175 *м*. Максимум (20—100) находится на 200—400 *м*, с увеличением глубины резко падает, но начиная с ~800 *м* вновь увеличивается и составляет на гл. 2000 *м* 8,0—12,0. В осадках крутых склонов содержание H_2S на гл. 200—500 *м* (иногда 800—900 *м*) составляет 0,20, максимум (8,0—48,0) приурочен к гл. 1200—1500 *м* (иногда 1800—2000 *м*); с увеличением глубины ближе к ложу моря выравнивается до 8,0—12,0. В зоне халистатич. областей кол-во H_2S повышается до 20,0, в центральной части вост. половины моря понижается до 1,0—3,0.

С. Сачков

9Г101. Химический состав трех марганцевых конкреций из Тихого океана. Riley J. P., Sinhaseni Prapas. Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific Ocean. «J. Marine Res.», 1958, **17**, 466—482 (англ.).—Произведен анализ марганцевых конкреций, отобранных экспедицией Челленджер (1873—1876) на трех станциях Тихого океана с глубин 5304, 5011 и 4298 *м*. Дано описание каждого образца, способа подготовки к анализу и указание метода анализа для каждого определяемого элемента. В таблицах приведены данные по составу нерастворимого остатка и по содержанию 35 элементов в кислотнорастворимой части каждого из образцов в сопоставлении с содержанием этих элементов в морской воде. За исключением Ba, Ti и Zr, нерастворимый остаток не содержит металлов, обнаруженных в растворимой части. Содержание Fe и Mn в растворимой части составляет 22, 44 и 32,04%. Содержания малых элементов, таких как Zn, Cu, Ni, Pb, превышают, а содержания Ga, Sc, Y, Zr, V близки к их содержаниям в литосфере. Sb, Bi, Be и Cr не были обнаружены ни в одном образце. На основании сопоставления коэф. обогащения элементов, входящих в конкреции, относительно их содержания в морской воде автор делает предположения о форме существования этих элементов в морской воде.

Т. Попова

9Г102. Определение опала в морских отложениях. Goldberg Edward D. Determination of opal in marine sediments. «J. Marine Res.», 1958, **17**, 178—182 (англ.).—Содержание опала в современных морских отложениях определяется путем превращения его нагреванием при 900° в течение 4 час. в кристобалит и

последующим определением кристобалита колич. методом дифракции рентгеновских лучей. Определение опала в 2 колонках из Берингова моря (р-на Чинук) показало, что с глубиной кол-во опала уменьшается: содержание его в верхнем слое ~20%, на гл. 30 *см* 10—15%. В одной из колонок наблюдается, кроме того, увеличение содержания опала на гл. ~48 *см*. Отмечается, что содержание Ва в отложениях изменяется параллельно содержанию опала. По-видимому, осаждение того и другого связано с биологич. процессами. В. Коншин

9Г103. **Периодические вариации содержания CO_2 в атмосфере Скандинавии.** Bischof Walter. Periodical variations of the atmospheric CO_2-content in Scandinavia. «Tellus», 1960, **12**, № 2, 216—226 (англ.).—В течение 1955—1959 гг. на 19 станциях в Скандинавии проводились измерения конц-ии CO_2 в атмосфере. На всех станциях ежегодно наблюдались сезонные изменения конц-ии CO_2, которая в течение каждого года достигала дважды максим. и дважды миним. значений. В отдельных случаях периодичность прерывалась нерегулярными колебаниями, и иногда максимумы и минимумы были очень слабы, особенно осенью. Поведение CO_2 в 1959 г. явилось исключением, ввиду появления третьего максимума между весенним и осенним максимумами. Средние годовые величины конц-ии CO_2 для Скандинавии составили (в 10^{-4} об.%) 326, 321, 323, 315 и 331 соответственно для 1955—1959 гг. И. Задорожный

9Г104. **Изменение отношения Cl/Na в атмосфере с высотой и расстоянием от источника NaCl и распределение нитратов в атмосфере над США.** Рарéе Henry M., Montefinale Alberto. Change of the chlorine: sodium ratio in the atmosphere with altitude and distance from the source of sodium chloride, and the distribution of atmospheric nitrate over the United States. «Nature» (Engl.), 1960, **187**, № 4743, 1103—1104 (англ.).—Ранее выполненные измерения содержания Cl и Na в атмосфере показали уменьшение отношения Cl/Na с увеличением высоты и расстояния от источника NaCl. Теоретич. рассмотрение проблемы подтверждает возможность такого уменьшения отношения Cl/Na. Вероятно, это уменьшение обусловлено прогрессирующим окислением Cl с высотой и восстановлением его в нижних слоях атмосферы. Увеличение конц-ии нитратов (в ~2 раза), наблюдаемое в атмосфере на вост. побережье США, при переходе к более высоким широтам вызывается хим. процессами, связанными с географич. или геомагнитными координатами. И. Задорожный

9Г105. **К методике определения мышьяка и 3,4-бензпирена в атмосфере пражского воздуха.** Vondráček Vladimír, Škramovský Václav. K metodice stanovení arzénu a 3,4-benzpyrenu v pražském ovzduší. «Českosl. hyg.», 1960, **5**, № 5, 291—296 (чешск.; рез. русск., англ.).—При исследовании продуктов загрязненности атмосферы в г. Праге проводилось определение конц-ии канцерогенных в-в (As и 3,4-бензпирен), поступающих в атмосферу от сжигания угля и нефтепродуктов. Содержание As в чехословацком угле колеблется от 0,0010 до 0,0250%. В пробах атмосферных осадков, содержащих 60—80% неорганич. в-в, в ряде случаев содержание As может быть замерено количественно. Содержание 3,4-бензпирена было очень низким, и в пробах весом до 10 *г* его колич. измерение оказалось невозможным. Это, вероятно, можно объяснить тем, что в пражских домах сжигают бурый уголь, в копоти которого содержится в 60 раз меньше 3,4-бензпирена, чем в копоти каменного угля. И. Задорожный

9Г106. **К вопросу об образовании NO^+ в верхней атмосфере.** Данилов А. Д. В сб. «Искусств. спутники Земли». Вып. 5. М., АН СССР, 1960, 60—65.—Показано, что величина конц-ии NO^+ выше 100 *км* определяется двумя р-циями: перезарядкой ионов $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ и р-цией диссоциативной рекомбинации $NO^+ + e \rightarrow N + O$. Получено удовлетворительное согласие хода изменения с высотой отношения NO^+/O^+ с результатами эксперим. наблюдения на ракетах и спутниках. Вычислениями показано, что конц-ия NO^+ возрастает с высотой, достигает максимума на высоте 200—250 *км* ($1{,}5 \cdot 10^5$ ионов на 1 *см*^{3}), а затем быстро убывает. Недостаток эксперим. данных позволяет сделать только грубое заключение о соответствии вычисленного и наблюдаемого изменения конц-ии NO^+ с высотой в интервале 150—400 *км*. И. Задорожный

9Г107. Возникновение, содержание и измерение малых аэрозольных частиц smog. Goetz Alexander. Ursprung, Verhalten und Bestimmung der Submikronen-Aerosole des Smogs. «Staub», 1960, **20**, № 8, 303—308. Diskuss., 311—312 (нем.; рез. англ., франц.).—С помощью аэрозольного спектрометра проведено измерение величины, конц-ии и образования в атмосфере аэрозольных частиц, состоящих из частичек тумана, копоти и дыма — smog. В городах с большим автомобильным движением и крупных промышленных центрах появление smog наблюдается через несколько часов после восхода солнца, к полудню достигает максимума и затем медленно исчезает. Smog возникает в результате фотохим. р-ции между неполностью сожженными углеводородами, NO_2 и SO_2 при интенсивном солнечном освещении. На ранней стадии окисления образуются высокополярные соединения, обладающие сильной тенденцией к конденсации и адсорбирующиеся на всегда присутствующих в атмосфере аэрозольных частицах. Появление smog сопровождается интенсивным физиологич. раздражением слизистых оболочек (особенно глаза), коррозией и снижением видимости. Эти эффекты возрастают с увеличением конц-ии олефиновой компоненты неполностью сожженных углеводородов. Дальнейшее окисление (в результате продолжающегося освещения) превращает эти соединения в летучие компоненты (CO_2, H_2O и др.) и приводит к постепенному исчезновению smog. И. Задорожный

9Г108. О радиоактивности атомного происхождения в воздухе и осадках. Garrigue H. Sur la radioactivité d'origine atomique de l'air et des précipitations. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 16, 1645—1646 (франц.).—Измерялась радиоактивность (РА) атомного происхождения в воздухе и осадках. РА свободного воздуха, вычисленная на основании результатов измерений, снижается быстрее РА поверхности почвы. Это означает, что осадки (дождь, снег, иней) имеют большое значение для внесения в почву искусств. РА, происходящей из «стратосферных резервов». Н. Халатова

9Г109. Свежие продукты расщепления в атмосфере. Mageru V., Blănariu D., Gabe I. Frische Kernspaltprodukte in der Atmosphäre. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 14, 319 (англ.).—В пробах атмосферных осадков, собранных 23—25 II и 16—20 III 1960 г. в Яссах (Румыния), зарегистрирован резко возросший (в 30 раз по сравнению с предыдущими месяцами) уровень радиоактивности, составивший 1000 *мкюри/км*^{2}. Активность принадлежала короткоживущим изотопам, в частности обнаружены Ba^{140} и La^{140}, и обусловлена атомными взрывами в Сахаре. И. Задорожный

9Г110. О находящихся в атмосфере радиоактивных частицах продуктов расщепления. Kern Wolfhard. Über die radioaktiven Partikel in der Spaltproduktaktivität der Atmosphäre. «Nukleonik», 1960, **2**, № 5, 203—213 (нем.).—Из частиц продуктов расщепления, найденных в атмосфере Средней Европы за последние годы (с осени 1957 г.), наибольший интерес представляют так называемые «горячие частицы» (ГЧ). Они образуются в центре взрыва и представляют 3 типа:

1) частицы конденсации из газовой фазы радиоактивных продуктов расщепления и нерасщепленного материала бомб и оборудования; 2) крупные жидкие частицы, получающиеся из расплавленного материала почвы и оборудования и состоящие из CaO, SiO_2 или Fe_3O_4 и других хим. соединений; 3) твердые частицы подпочвенных в-в, получающие активность от адсорбции частиц 1-го типа. Величина ГЧ 1-го типа составляет 0,2—1 μ в диаметре; вследствие агломерации диаметр может достигать 8 μ. Радиоактивность ГЧ составляет от 10^{-13} до $5 \cdot 10^{-9}$ *кюри* на 1 частицу. Описываются методы обнаружения ГЧ, статистич. закономерности, γ- и β-спектры, физ.-хим. свойства, а также метеорологич. и биологич. явления, связанные с передвижением и внедрением ГЧ. Н. Халатова

9Г111. **Новый метод прямого определения солености.** Lyman John, Barquist Richard F., Wolf A. V. A new method for direct determination of salinity. «J. Marine Res.», 1958, **17**, 335—340 (англ.).—Сухой остаток морской воды, полученный вымораживанием, не является истинной мерой солености, поскольку он содержит 9—10% кристаллизационной воды, содержание которой является функцией т-ры и влажности воздуха. Эта остаточная вода может быть определена реактивом Карла Фишера (р-р J, SO_2 и пиридина в метаноле). Такого рода определение не может дать солености с точностью, достижимой титрованием по Кнудсену. Общее содержание солей (Σ'), найденное вымораживанием и определением остаточной воды реактивом Карла Фишера, пропорционально сухому остатку при дегидрировании гидрокарбонатов (1 молекула H_2O на молекулу HCO_3) и борной к-ты (3 молекулы H_2O на молекулу H_3BO_3); при этом судьба органич. в-ва точно неизвестна. Пренебрегая органич. в-вом, теоретич. отношение Σ' к *S* при обычной хлорности океана должно равняться 1,0028, в то время как отношение Σ к *S* (Lyman J., Fleming R. H. «J. Marine Res.», 1940, **3**, 134—146) равно 1,0046.

Резюме авторов

9Г112. **Организация международного обмена проб воды для анализа микроэлементов в морской воде.** Cooper L. H. N. A system for international exchange of samples for trace element analysis of ocean water. «J. Marine Res.», 1958, **17**, 128—132 (англ.).—Автор указывает на недостаточность и ненадежность наших знаний о содержании микроэлементов в морской воде, выясняет причины загрязнений исследуемых проб и возможные пути их устранения (отбор проб воды в пластмассовые сосуды для анализа на металлы, употребление стеклянной посуды из особо чистого стекла, пользование запаивающейся стеклянной посудой и т. д.), предлагает для точных определений отбор проб на спец. стандартных станциях, расположенных в разных частях Земного шара, а также организацию обмена проб воды и проверки методов анализа микроэлементов в международном масштабе. В. Коншин

9Г113. **Второстепенные элементы морской воды.** Kappanna A. N., Gadre G. T., Bhavnagary H. M., Joshi J. M. Minor constituents of sea-water. «Current Sci.», 1960, **29**, № 7, 271—272 (англ.).—Приводятся данные анализа проб прибрежных вод Индии, собранных в III—IV 1959 г. у Бхаунагар (в γ/л): Sr 11 800, B 2200, F 800, Si 515, Rb 640, Li 160, Al 26,8, Fe 160, Cu 30,0. Полученные данные сравниваются с имеющимися в литературе. В. Коншин

9Г114. **К изучению сорбции микроэлементов карбонатной системой природных вод.** Алекин О. А., Моричева Н. П. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 4, 943—946.—Изучалась адсорбция 6 микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Mn, Co, Ni) в конц-иях, близких к встречающимся в природных водах. В качестве р-ров были использованы: 1) искусств. морская вода с *S*‰ 18 и 35 и щелочностью 2,8; 3,0; 3,2 *мг-экв/л*; 2) искусств. вода Цимлянского водохранилища с щелочностью 3,0 и 3,5 *мг-экв/л* и разной цветностью; 3) бидистиллят с растворенным $Ca(HCO_3)_2$ при конц-иях 3,0; 3,5; 4,0 *мг-экв/л*. Установлено, что степень адсорбции микроэлементов находится в прямой зависимости от полноты выделения в осадок $CaCO_3$. Последняя в свою очередь зависит, помимо CO_2 и pH, от начальной конц-ии HCO_3^- (чем выше конц-ия HCO_3^-, тем раньше и полнее происходит выделение $CaCO_3$), величины общей минерализации (уменьшение выделяющегося $CaCO_3$ с ростом минерализации вследствие большей его растворимости при увеличении ионной силы р-ра) и условий осаждения (скорость образования осадка; присутствие в-в, стабилизирующих пересыщение). Сорбируемость на $CaCO_3$ выше всего у Zn и Cu. Полное выделение всех 6 микроэлементов на $CaCO_3$ может происходить в случае значительного пересыщения $CaCO_3$ и отсутствия цветности в пресных водах при содержании $HCO_3^- > 3$, в солоноватых $> 3{,}5$ *мг-экв/л*. В морях и океанах выделение $CaCO_3$ в осадок вполне возможно для поверхностных вод (до гл. 200—500 *м*) в умеренных и низких широтах, где при pH > 7,9 воды пересыщены $CaCO_3$ при всех т-рах, а при pH < 7,9 — при т-рах > 12°. В глубинных слоях океана, где вода незначительно недосыщена $CaCO_3$, $CaCO_3$ при седиментации подвергается лишь частичному растворению. Эксперименты по адсорбции микроэлементов на взвесях, выносимых в море реками, показали, что поглощение микроэлементов лучше всего происходит: 1) в воде, содержащей минер. (р. Аму-Дарья), а не органич. взвеси (р. Дон); 2) в воде при миним. минерализации (с увеличением последней оно падает из-за коагуляции взвесей и конкуренции ионов); 3) для Cu и Zn лучше, чем для других исследованных элементов. Возможно, что и в этом случае имеет значение наличие во взвесях обломочного карбоната.

В. Коншин

9Г115. **Фтор, как микроэлемент в природных водах Иркутской области.** Ружникова Т. Н. «Изв. Иркутского с.-х. ин-та», 1959, вып. 14, 45—49.—Согласно спектральному анализу содержание F (в *мг/л*) в реках Иркутской области 0,018—0,5; оно выше в реках Китой и Тельминка Усольского района (0,92; 0,676), Унга и Ока Тыретского р-на (0,667; 0,75), Киренга Киренского р-на (0,93), Заларинка Нукутского р-на (1,7). Содержание F в колодцах, как правило, не превышает 0,5; только в колодцах поселка Усть-Орды оно в среднем 0,82, в колодце Рысево Черемховского р-на 3,36.

В. Коншин

9Г116. **Фтор в поверхностных водах Казахстана.** Крепкогорский Л. Н. «Гидрохим. материалы», 1960, **30**, 32—42.—Более половины обследованных поверхностных водоемов Казахстана характеризуется содержанием F в воде > 0,5 *мг/л*, а 23% их содержат F в конц-иях > 0,99 *мг/л* (до > 3 *мл/л*). Подавляющее большинство выявленных источников с повышенным содержанием F дислоцируется в области Центрального Казахстана (Казахский мелкосопочник) и в р-не предгорий Заилийского Алатау. Наиболее высокие конц-ии F обнаруживаются в воде водоемов, дренирующих регионы распространения поверхностных выходов гранитных интрузий, преимущественно герцинского времени. Согласно произведенным опытам, водорастворимые F-содержащие минералы распределяются в горных породах не диффузно, а, по-видимому, концентрируются в отдельных участках этих пород. Содержание F в поверхностных водах Казахстана весьма варьирует по сезонам года, наиболее снижаясь в периоды весеннего половодья. Талые воды без примеси грунтовых и почвенных вод не содержат F, так же как и воды ручьев чисто снегового и ледникового питания в бассейне р. Большой Алмаатинки. Содержание F в водах озер Казахстана увеличивается в процессе концентрирования растворенных солей вследствие испарения (оз. Балхаш, озера Боровского р-на). В. Коншин

9Г117. О географическом распространении фтора в водопроводной воде в районе Усти на Эльбе. Havrda Vladimír, Joura Leopold. Zeměpisné rozšíření fluóru ve vodovodech Ústeckého kraje. «Sb. vyšší ped. školy Ústí na Labem. Řada zeměpisná», Praha, 1959, 90—98 (чешск.; рез. нем.).—Наличие F в питьевой воде р-на Усти на Эльбе связано с вулканич. деятельностью третичного периода. Из исследованных 360 источников 74 не содержат F, 15 (главным образом в округе Духцов и Теплице) содержат его > 1 *мг/л*. В. Коншин

9Г118. Содержание фтора в водных источниках Благоевградского округа. Иванов Г. Проучване съдържанието на флуора във водоизточниците на Благоевградски окръг. «Стоматология» (Бълг.), 1960, № 4, 30—32 (болг.).—Исследовано около 400 источников. Из них 80% содержат F 0,00—0,50, 13% 0,50—1,50, 3% 1,50—5,00, 4% > 5,00 *мг/л*. В. Коншин

9Г119. Содержание общего йода и йода йодатов в морской воде. Barkley Richard A., Thompson Thomas G. The total iodine and iodate-iodine content of sea-water. «Deep-Sea Res.», 1960, 7, № 1, 24—34 (англ.).—Определения в сев.-вост. части Тихого океана и в Северном Ледовитом океане показали, что содержание общего J равно 50—76 *γ/л*, отношение же J/Cl‰ для гл. 250—4000 *м* постоянно и равно $3{,}32 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0{,}12 \cdot 10^{-6}$. Значительные изменения в этом отношении наблюдаются в поверхностных слоях. В сев. части Тихого океана 1/3—2/3 общего J являются йодатами, без заметных изменений их кол-ва по глубине и местоположению. В Северном Ледовитом океане содержание йодатов увеличивается с глубиной от минимума близ поверхности до максимума на 500—1000 *м*, где все 100% J являются йодатами. В Северном Ледовитом океане на гл. 200—2000 *м* содержание йода йодатов больше, чем в любой пробе из сев. части Тихого океана. В водах суши шт. Вашингтон содержание общего J 39—48 *γ/л*, отношение J/Cl‰ на 15% ниже, чем в океанич. водах, по-видимому, за счет поглощения J бентическими водорослями. Резюме авторов

9Г120. О содержании йода в воде бассейна озера Байкал (предварительные данные). Баранская В. В. «Изв. Иркутского с.-х. ин-та», 1959, вып. 14, 50—52.—Пробы воды отбирались ежемесячно в период VIII 1958 г. — IV 1959 г. Содержание J (в *γ/л*) в оз. Байкал 1,92—6,17 (в среднем 3,5); в реках Слюдянского р-на Иркутской области, впадающих в Байкал, 0,46—4,6; в Ангаре 2,93—3,3, Лене 1,86, Витиме 1,83, Бодайбинке 3,3. В. Коншин

9Г121. Содержание йода в водных источниках Восточной Сибири (в районах распространения эндемического зоба). Алябьев Г. А. В сб. «Материалы научн. конференции по вопр. краевой патол., эпидемиол. и изуч. местн. курортн. ресурсов». Чита, 1959, 12—13.—Исследовано 17 «питьевых источников» (реки, ключи, родники, колодцы) в Шахтоминском р-не Читинской области. Содержание в них J $0{,}79—1{,}92 \cdot 10^{-7}$%. В. Коншин

9Г122. Соосаждение в растворах, содержащих ионы закисного железа, окисного железа и двухвалентной меди. Hem J. D., Skougstad M. W. Coprecipitation effects in solutions containing ferrous, ferric, and cupric ions. «Geol. Surv. Water-Supply Paper», 1960, № 1459-E, pp. I—IV, 95—110, ill. (англ.).—Осадок $Fe(OH)_3$, который образуется в р-рах, содержащих Fe^{2+} при увеличении pH или Eh, может удалять другие ионы из р-ра соосаждением. В опытах р-ры, содержащие Fe от 1 до 10 *мг/л* и Cu около 0,5 *мг/л*, доводились до определенного pH от 3,8 до 8,5 путем прибавления Na_2CO_3 или $NaHCO_3$. Было найдено, что из р-ров с pH 5,5 и более удаляется больше Cu, чем можно было бы ожидать, если бы Fe отсутствовало. Стабильные или метастабильные колл. суспензии $Fe(OH)_3$ имеют положительный ζ-потенциал и не адсорбируют Cu; но когда ζ-потенциал уменьшается или становится отрицательным в результате изменения (увеличения) pH р-ра, Cu адсорбируется осадком $Fe(OH)_3$. Fe, осаждающееся в пробах воды после их взятия, может удалять растворенную Cu. Пробы, в которых Fe выпало, могут быть подкислены в момент анализа с целью вернуть всю Cu в р-р. Осаждение Fe может быть предотвращено понижением pH пробы в момент ее отбора до 4,5 и ниже, если требуется определить кол-во растворенной Cu. Резюме авторов

9Г123. Химия железа в природных водах. Обзор биохимической литературы. Oborn Eugene T. A survey of pertinent biochemical literature. «Geol. Surv. Water-Supply Paper», 1960, № 1459-F, pp. I—IV, 111—190, ill. (англ.).—На основании рассмотрения литературных данных показано, что Fe играет существенную роль в метаболизме грибков, бактерий, водяных и земных растений и животных. Многие организмы осаждают или растворяют Fe. Водяные растения занимают важное место в цикле Fe; они извлекают Fe из затопленных почв или из воды, и далее происходит либо возвращение его в р-р, либо отложение в донном иле после распада погибшего растительного материала. Анаэробные бактерии при отсутстви O_2 восстанавливают осажденный Fe^{3+} и возвращают его в р-р. Многие из этих бактерий в присутствии O_2 фиксируют Fe в виде гуматов, хелатных или других сложных соединений. В окислительных и щел. условиях слой ила на дне водоема действует как адсорбент по отношению к нерастворимому иону металла. Отмечено, что окислительно-восстановительный потенциал воды зависит от кол-ва растворенного Fe^{2+} и Fe^{3+}. Библ. 837 назв. Р. Хмельницкий

9Г124. Годовой круговорот фосфора и азота в прибрежных водах Новой Англии. Ketchum Bostwick H., Vaccaro Ralph F., Corwin Nathaniel. The annual cycle of phosphorus and nitrogen in New England coastal waters. «J. Marine Res.», 1958, 17, 282—301 (англ.).—В поверхностных водах нитратный N иногда потребляется полностью; в то же время небольшие конц-ии (0,2—0,5 *μ г-атом/л*) P всегда имеются. Отношение конц-ий атомов N : P изменяется в поверхностных водах от максимума 10 : 1 до 0, когда нитраты полностью потребляются. Однако отношение изменений конц-ий ΔN : ΔP равно приблизительно 15 : 1, за исключением летних месяцев, когда оно уменьшается. В течение лета вертикальное перемешивание доставляет в эуфотную зону N и P в более высоких отношениях, чем отношения их конц-ий в эуфотной зоне. На глубоководн. станциях близ шельфа отношение N : P равно около 12,5 и в слое минимума O_2 — максимума биогенов не наблюдается сезонных изменений в конц-иях P и нитратов. Резюме авторов

9Г125. Определение Sr^{90} в поверхностных водах. Gandino C., Malvicini A., Vido L. Determinazione del ^{90}Sr nelle acque di superficie. «Minerva nucl.», 1960, 4, № 10, 268—271 (итал.; рез. англ.).—Описан метод определения конц-ии Sr^{90} в поверхностных водах. В январе 1960 г. содержание Sr^{90} (в 10^{-9} *μкюри*) в озерах Лаго-Маджоре 0,3, Комаббио 1,4, Монате 1,6, Варесе 1,3, в ряде питьевых вод < 0,05—0,16. В. Коншин

9Г126. Распределение искусственной радиоактивности в северной части Тихого океана в течение лета 1955 г. Miyake Yasuo, Saruhashi Katsuko. Distribution of man-made radioactivity in the North Pacific through summer 1955. «J. Marine Res.», 1958, 17, 383—389 (англ.).—Радиоактивность, вызванная испытаниями в Бикини и Эниветок весной 1954 г., распространилась главным образом на запад, далее на север к берегам Японии и, наконец, к югу вдоль течения Куросиво. Зараженная площадь, где радиоактивность морской воды превышала 0,1 *μμкюри* Sr^{90} на 1 *л*, в VI.1954 г., III—IV.1955 г. и VIII—IX. 1955 г. равнялась соответственно $4{,}2 \cdot 10^6$, $1{,}9 \cdot 10^7$ и $2{,}7 \cdot 10^7$ *км*². Весной

1955 г. радиоактивность распространилась вглубь на 600 *м* от поверхности океана. На вертикальное распределение радиоактивных изотопов в меньшей степени влияют вертикальная миграция и разложение морских организмов, чем чисто физ. перемешивание. Исходя из времени распределения радиоактивности в океане, получен коэф. горизонтального турбулентного перемешивания, равный $0,8—1,4 \cdot 10^9$. Резюме авторов

9Г127. **Взвешенное вещество в слое кислородного минимума.** Rakestraw Norris W. Particulate matter in the oxygen-minimum layer. «J. Marine Res.», 1958, **17**, 429—431 (англ.).—Кол-во взвешенного в-ва в морской воде определялось по содержанию в нем N (пробы отбирались на 3 станциях в Атлантическом океане в 1937—1939 гг.). Показано, что более высоких конц-ий взвешенного в-ва в слое кислородного минимума нэ наблюдалось. В. Коншин

9Г128. **Химическое исследование взвешенных веществ ручьев Асофён-Шед и Печей-патак.** Szabó Ernő. Az Aszófői-Séd és a Pécsely-patak lebegtetett hordalékának kémiai vizsgálata. «Magyar tud. akad. Tihanyi biol. kutatóint. évk.», 1959, **26**, 317—328 (венг.; рез. нем.).—По данным, полученным с II 1957 г. по II 1958 г., найдено, что в оз. Балатон взвешенными в-вами ручьев Асофён-Шед и Печей-патак (при среднегодовом расходе воды соответственно 75,9 и 110,1 *л/сек* и годовом кол-ве вносимого в-ва 25 700 и 13 500 *кг*) ежегодно вносится соответственно (в *кг*): органич. С 1840, 840; общего N 250, 120; общего Р 0,18, 0,09. С. Сачков

9Г129. **Органический углерод в водах северной части Черного моря.** Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 3, 688—690.—Содержание органич. С (в *мг/л*) в сев. части Черного моря 4,07—1,96, в среднем ~3,0. Наибольшая конц-ия органич. С отмечена в поверхностном слое, далее с глубиной она резко падает, на гл. ~200 *м* несколько увеличивается, ниже 200 *м* и до дна постепенно убывает. Согласно расчетам общее содержание органич. С в водах Черного моря $1,6 \cdot 10^9$ *т*; ежегодное образование в Черном море водн. гумуса планктонного происхождения (выражено в органич. С) $7,5 \cdot 10^6$ *т*; ежегодный принос реками в Черное море органич. С терригенного происхождения $3,5 \cdot 10^6$ *т*; ежегодное суммарное поступление в Черное море органич. С $1,1 \cdot 10^7$ *т* или ~1% от имеющегося в воде; в расчете на 1 *л* это составляет 0,02 *мг*. С. Сачков

9Г130. **Углерод-13 в воде озер и его возможное значение в палеолимнологии.** Oana Shinya, Deevey Edward S. Carbon 13 in lake waters, and its possible bearing on paleolimnology. «Amer. J. Sci.», 1960, 258-A, 253—272 (англ.).—Величина δC^{13}, т. е. $[(C^{13}/C^{12}$ образца воды $- C^{13}/C^{12}$ стандарта$) : C^{13}/C^{12}$ стандарта$] \times 1000$, в поверхностной воде димиктич. озер (озер умеренного типа) в Коннектикут равна −8,6‰, в воде гиполимниона ⩾ −22,6‰; в сестоне, иле и теле моллюсков она равна −30‰, в то время как погруженные растения имеют более высокую величину δC^{13}. Источниками CO_2 в гиполимнионе могут быть: *a*) CO_2 поверхностного слоя ($\delta C^{13} - 9$‰), поступающая при циркуляции; *b*) CO_2, образующаяся в процессах дыхания и окисления сестона в аэробных условиях ($\delta C^{13} - 30$‰); *c*) CO_2, образующаяся при анаэробном разложении органич. в-ва в иле (δC^{13} −5‰; обогащение C^{13} за счет образования CH_4 с δC^{13} −70‰); *d*) карбонатная CO_2 (δC^{13} ~0‰), имеющая большое значение в жестких водах. Из этих источников *b* + *c* представляют биологич. обмен (БО) в-в; *c* и *d*, обогащенные C^{13}, могут быть различаемы анализом C^{14}, поскольку древние карбонатные породы его не содержат. В оз. Куоссапог с очень мягкой водой, где величина CO_2 за счет *d* незначительна, *c* равно 4—20% от всего БО. В оз. Куичи с очень жесткой водой величина *d* выражает всю CO_2, обогащенную C^{13}. В пруду Линсли с умеренно жесткой водой величина *c* после исключения *d* дает, по-видимому, 40% всего БО. В приложении к палеолимнологии определение C^{13} может не приводить к определенному заключению, поскольку анаэробное разложение в иле стремится повысить δC^{13}, понижаемое аэробным разложением. Фракционирования C^{13}, несмотря на постоянную стагнацию, не наблюдается ни в меромиктич. озере гумидной области (оз. Холл-Лейк), по-видимому за счет *c*, ни в меромиктич. соленом озере (оз. Соп) вследствие преобладания *d*. В плейстоценовом оз. Сёрлс самые ранние органич. отложения обогащены C^{13}, по-видимому, вследствие того, что озеро вновь растворяло большое кол-во карбонатов. В среднегуронском роговике с прослойками Fe в Мичигане слои, обогащенные $FeCO_3$, могут содержать меньше C^{13}, чем слои, обогащенные SiO_2; такое обеднение сидеритов C^{13} говорит в пользу их озерного происхождения. Резюме авторов

9Г131. **Исследования по «потенциалу продуцирования кислорода» речным планктоном.** Knöpp H. Untersuchungen über das Sauerstoff-Produktions-Potential von Flussplankton. «Schweiz. Z. Hydrol.», 1960, 22, № 1, 152—166 (нем.).—На протяжении 1958 и 1959 гг. с интервалами в 2—3 недели систематически измерялся «потенциал продуцирования кислорода» (ПО) планктоном р. Рейн у Кобленца путем экспонирования на сутки проб воды в темноте и на свету (400 *лк*) в лабор. условиях при 27—29° и определений начального и конечных содержаний O_2 в воде. В летнее время эта величина достигает максимума (15 *мг* O_2/*л* в сутки и выше), зимой минимальна. Приведены также кривые сезонного хода стока реки, среднемесячные величины часов солнечного сияния, т-ры воды и содержания O_2 в воде р. Рейн в месте наблюдений. Среднемесячные величины ПО находятся в ясной положительной зависимости от световых условий предыдущего месяца. Отдельные измерения показывают отчетливую положительную корреляцию с т-рой воды, причем резкое возрастание весной и снижение осенью приходится на «критич. т-ру» 12°. Во время вегетационного сезона хорошо выражена обратная зависимость ПО от величин стока реки. На основании полученных данных и опубликованных ранее измерений фотосинтеза планктона путем установок склянок непосредственно в реку автор оспаривает распространенное мнение, что фотосинтетич. реаэрация загрязненных рек отступает на задний план перед атмосферной и считает, что за ее счет компенсируется повышенная скорость потребления O_2 водой в летнее время при высокой температуре. Г. Винберг

9Г132. **О водном и солевом балансе Черного моря.** Бруевич С. В. «Тр. Ин-та океанол. АН СССР», 1960, **42**, 255—272.—При наиболее вероятных величинах речного стока, осадков и испарения Черное море обладает избытком пресной воды около 225 *км*³ в год (превышение суммы речного стока и осадков над испарением). Подсчет водообмена в Босфоре с учетом силы и направления ветров дает для верхнего сточного течения 400 *км³/год*, для нижнего приточного — 190 *км³/год*. Из последней величины 175 *км*³ действительно поступает в Черное море и около 15 *км*³ возвращается обратно, входя в состав верхнего сточного течения. Солевой баланс Черного моря в настоящее время очень близок к уравновешенному с небольшой тенденцией к превышению выноса солей из моря над их поступлением в него. Колебания климата, отражающиеся на водн. балансе Черного моря и водообмена в Босфоре, должны обусловливать циклич. колебания в соотношении кол-в солей, поступающих в Черное море и уходящих из него. В позднечетвертичное время, от конца плейстоцена (новоэвксинская стадия развития Черного моря) до настоящего времени соленость придонных вод Черного моря равномерно повышалась от 7,25‰ (4‰ хлорности) до со

менной солености 22,4‰ (12,4‰ хлорности); основной причиной этого повышения в геологич. аспекте является планомерное увеличение нижнего босфорского приточного течения в Черное море, обусловливаемое увеличением глубин пролива.

Из резюме автора

9Г133. **Железистые и сероводородные минеральные воды основных источников Черновицкой области.** Лапшин Ф. В. «Сб. научн. работ Черновицк. мед. ин-та», 1959, вып. 10, 301—306.—Приведены данные исследований 1953—1959 гг. (ионный состав, некоторые микрокомпоненты, окисляемость) для 8 сероводородных (содержание H_2S 10—143 *мг/л*) и 4 железистых (содержание Fe 11—36 *мг/л*) вод. В. Коншин

9Г134. **Минеральные воды Северного Приаралья и условия их формирования.** Сотников А. В., Сыдыков Ж. «КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1960, вып. 2 (39), 102—111 (рез. каз.).—В Челкарском артезианском бассейне подземные воды на гл. 200—220 *м* имеют сухой остаток 1,1—2,5 *г/л*, хим. состав по Алекину Cl_{1}^{Na}, газовый состав вод воздушного происхождения. В Донгустауском артезианском бассейне минер. воды имеют 2 типа: Актумсукский и Аккудукский. Первый тип с гл. 520—560 *м* по хим. составу, типу и степени минерализации имеет большое сходство с челкарскими минер. водами, отличаясь лишь несколько повышенным содержанием SO_4^{2-}. Аккудукский тип вод, установленный лишь по одной скважине, имеет на гл. 380 *м* сухой остаток 1,85 *г/л*, хим. Состав по Алекину Cl_{II-III}^{Na}.

М. Яншина

9Г135. **Формирование термальных вод Саяно-Байкальской горной страны.** Ткачук В. Г. «Тр. 2-го совещания по подземн. водам и инж. геол. Вост. Сибири, 1958. Вып 1». Иркутск, 1959, 44—59.—Приводятся условия выхода термальных вод на поверхность, их т-ра, хим. состав, а для ряда источников и газовый состав. В зависимости от этих особенностей выделяется 6 типов терм: 1) хлоридно-сульфатные натриевые азотные (газирующие азотом) гипертермальные воды; 2) сульфатные натриевые азотные воды, преимущественно гипертермальные, иногда термальные и субтермальные; 3) гидрокарбонатные натриевые азотные воды различной т-ры; 4) гидрокарбонатные натриевые метановые термальные и субтермальные воды; 5) гидрокарбонатные натриевые и кальциевые углекислые термальные и субтермальные воды; 6) гидрокарбонатные натриевые и кальциевые углекисло-азотные субтермальные воды. Перечисленные типы объединяются в 2 группы — сульфатных и гидрокарбонатных терм. Рассмотрение типичных признаков терм каждой из этих групп свидетельствует об условиях их формирования в различных глубинных зонах: хлоридно-сульфатных, сульфатных и гидрокарбонатных терм. Ряд признаков (высокое содержание Cl, глубинный характер N_2, насыщающего термы, возраст вод) приводит к заключению о связи термальных вод с глубинными магматич. очагами, оказывающими влияние и на их хим. состав. Формирование терм гидрокарбонатного типа происходит в менее глубокой зоне с большим участием просачивающихся поверхностных вод. В пределах участков молодого вулканизма в формировании гидрокарбонатных терм существенную роль играет метаморфич. CO_2.

Из резюме автора

9Г136. **О происхождении минерализации термальных вод курорта Бэиле-Геркулане.** Papiu Victor Corvin. Asupra originii mineralizaţiei apelor termale de la Băile-Herculane. «Studii şi cercetări geol. Acad. RPR», 1960, 5, № 1, 135—147 (рум.; рез. русск., франц.).—Происхождение минер. и термальных вод курорта Бэиле-Геркулане связано с инфильтрацией поверхностных вод на глубину, главным образом в зоне пересечения продольных разломов, проходящих почти параллельно долине р. Черны, и поперечных, расположенных более или менее перпендикулярно к первым. Геотермич. градиент вполне достаточен для объяснения высокой т-ры вод, в результате чего они отличаются повышенной способностью растворения Источником повышенной минерализации является глинистая толща слоев Наданова, а радиоактивности — граниты. Минерализация достигает максим. значений на южн. участке исследованной территории и постепенно снижается к северу, обратно пропорционально радиоактивности.

Резюме автора

9Г137. **О роли геохимии подземных вод при решении некоторых металлогенических вопросов.** Зауташвили Б. З. «Разведка и охрана недр», 1960, № 11, 37—43.—В 1957—1958 гг. в бассейне р. Мериси Аджарской АССР производились гидрогеохим. исследования в комплексе с другими видами гидрогеологич. работ с целью выявления закономерностей формирования хим. состава подземных вод и их металлоносности, а также установления гидрогеохим. признаков сульфидного оруденения. Установлено, что под влиянием окисления сульфидных месторождений хим. состав подземных вод изменяется: повышается содержание рудных элементов Zn, Pb, Cu, водородных ионов, SO_4^{2-}. Конц-ия элементов увеличивается при слабом окислении руд, SO_4^{2-} — при интенсивных процессах окисления в рудах и гидротермально измененных безрудных зонах. В поверхностных потоках аномальные содержания рудных элементов и водородных ионов не отмечаются, а SO_4^{2-} хорошо выражены. В. Коншин

9Г138. **Гидрохимическая характеристика вод свиты ПК Бузовны-Маштагинского нефтяного месторождения в связи с применением вторичных методов разработки.** Шәфиjева С. Б. Тәкрар ишләнмәнин тәтбиги ил әлагәдар олараг Бузовна-Маштаға нефт jатағында гырмакуалы дәстә суларынын һидрокимjәви тәркиби. «Азәрб. нефт. тәсәррүфаты, Азерб. нефт. х-во», 1960, № 10, 32—34 (азерб.; рез. русск.)

9Г139. **Пересчет химических анализов изверженных горных пород и определение химических типов их. Справочное пособие. 2. изд.** Заварицкий А. Н. М., Гостеолтехиздат, 1960, 156 стр., илл., 12 р. 65 к.

9Г140. **О генезисе алмазов. К познанию [процесса] алмазообразования в природе и лаборатории и о полиморфии гетерогенной решетки образующихся модификаций.** Rodewald Hans J. Zur Genesis des Diamanten. Beiträge zur Kenntnis der Diamantbildung in der Natur und im Labor und zur Polymorphie der artfremde getter bildenden Modifikationen. Schaffhausen, Meier, 1960, 69 S., ill., 8,60 str. (нем.)

9Г141. **Таллий. Основные черты геохимии и минералогии, генетич. типы месторождений и геохим. провинции.** Иванов В. В., Волгин В. Ю., Краснов А. А., Лизунов Н. В., М., АН СССР, 1960, 156 стр., 7 р. 15 к.

9Г142. **Магматизм и оруденение Средней Азии.** Абдуллаев Х. М. Ташкент, АН УзССР, 1960, 147 стр., илл., 17 р. 70 к.

9Г143. **Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель. Вып. 4. Павлодарская область Казахской ССР.** Ред. Урываев В. А. (Гл. упр. гидрометеорол. службы при Сов. Мин. СССР, Гос. гидролог. ин-т). Л., Гидрометеоиздат, 1959, 576 стр., илл., карты, 43 р. 80 к.

9Г144. **Грунтовые воды г. Казани.** Каштанов С. Г. Казань, Казанск. ун-т, 1959, 164 стр., илл., карты, 5 р. 75 к.

9Г145. **Гидрогеохимия основных нефтяных месторождений Азербайджана.** Агаларов М. С. Баку Азнефтеиздат, 1960, 263 стр., илл., 9 р. 70 к.

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов, почв, руд, вод, пород и т. д. 9Б141, 9Д133, 9Д137—9Д143, 9К225. Структура, состав и свойства минералов 9Б155, 9Б156. Состав и свойства руд, природных вод, углей 9Б105, 9Б142, 9Б153, 9И262, 9И264, 8Б39

Д. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *Г. И. Кибисов, А. А. Немодрук, Н. И. Чудинова*

9Д1. **Научно-исследовательский центр по аналитической химии в Токио.** Йокотакэ Таро. «Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind.», 1960, **13**, № 4, 428—433 (японск.).—Приведен план н.-и. работ, состав кадров и оборудование лабораторий. А. Петренко

9Д2. **Роль химика-аналитика в технологии ядерных реакторов.** Susano C. D. The role of the analytical chemist in nuclear reactor technology. «Talanta», 1960, **6**, III—XI (англ.).—Библ. 13 назв.

9Д3. **К основным проблемам комплексометрии. III. О некоторых преимуществах ацетатной буферной смеси.** Berndt W., Sára J. Contribution to the basic problems of complexometry. III. Some advantages of acetate buffer. «Talanta», 1960, **5**, № 3—4, 281—283 (англ.; рез. нем., франц.).—В развитие ранее сообщенных фактов (РЖХим, 1960, № 10, 38355) показано, что в качестве вспомогательных комплексообразующих реактивов (ВКР) для устранения блокирования индикаторов при комплексометрич. определении Cu^{2+} кроме *о*-фенантролина с успехом могут быть применены также α,α′-дипиридил, купферон, этилендиамин (I), дикупраль, *о*-фенилендиамин (II) и глицин (III). Причем при титровании в ацетатной буферной среде требуется ввести лишь миллиграммовые кол-ва этих ВКР (1 *мг* дикупраля, 2 *мг* купферона, 20 *мг* **II**, 25 *мг* I или 300 *мг* III), тогда как при титровании в уротропиновой буферной среде для получения таких же эффектов необходимо добавлять гораздо большие кол-ва этих же ВКР (0,2 *г* II, 0,3 *г* I или 1 *г* III); кроме того в последнем случае успех титрования зависит также от порядка введения реактивов. С использованием ацетатной буферной смеси можно комплексометрически титровать Cu^{2+} при т-ре $\sim 70°$ по ксиленоловому оранжевому или метилтимоловому синему даже без введения ВКР, что совершенно невозможно с уротропином. Причина различного поведения CH_3COONa и уротропина еще полностью не выяснена, но считается несомненной безучастность в этом различии pH р-ра и предполагается, что CH_3COONa при титровании играет роль ВКР. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 13, 51617. Ф. Судаков

9Д4. **О взаимодействии трехвалентного таллия с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты.** Бусев А. И., Типцова В. Г., Соколова Т. А. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 12, 2749—2758.—Изучено состояние в р-ре комплексного соединения Tl^{3+} с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) в зависимости от pH. Потенциометрич. методом при 20° на фоне 0,1 *M* $NaClO_4$ определены первая и вторая константы кислотной диссоциации комплекса $HTlY(H_2O)$ $K_1 = [H^+][TlY(H_2O)^-]/[HTlY(H_2O)] = 0{,}5\cdot10^{-2}$ и $K_2 = [H^+][TlY(OH^{2-}]/[TlY(H_2O)^-] = 1{,}5\cdot10^{-6}$ (Y^{4-} — анион I). Показано, что $TlY(H_2O)^-$ существует в р-рах $NaClO_4$, NaCl и NaBr при pH 2,5—5,5, 2,5—6,0 и 2,5—7,5 соответственно, а $TlY(OH)^{2-}$ — при pH 7—11 ($NaClO_4$), 8—11 (NaCl) и 9,5—11 (NaBr). При pH > 11 начинается выделение $Tl(OH)_3$. Константа нестойкости комплексоната Tl^{3+} $K = [Tl^{3+}][Y^{4-}]/[TlY(H_2O)^-]$ при 20° и ионной силе 0,4 найдена равной $3{,}3(\mp 3{,}5)\cdot10^{-22}$, а p*K* при 20° и ионной силе 0,1 равно $22{,}5 \pm 0{,}5$. Показано, что минимальным pH, начиная с которого возможно колич. комплексонометрич. определение Tl^{3+}, является 1,7. В. Типцова

9Д5. **К вопросу о влиянии природы хромофора на функционально-аналитическую группу.** Ямпольский М. З. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, **11**, 5—12.—Рассмотрены р-ции Ga и In с органич. реактивами различных классов, и показано, что для Ga и In характерны функционально-аналитич. группы, состоящие из двух орторасположенных групп OH или OH и COOH. Так как некоторые из органич. реактивов, содержащих характерную для данного элемента функционально-аналитич. группу, не взаимодействуют с ним, то при выборе реактива для фотометрич. определения рекомендуется учитывать также природу хромофора, содержащегося в молекуле реактива. Н. Басаргин

9Д6. **Характеристика 2,2′,4′-триоксиазобензол-5-сульфокислоты как реактива для спектрофотометрического анализа.** Fletcher Mary H. Characteristic constants of 2,2′,4′-trihydroxyazobenzene-5-sulfonic acid, a reagent for spectrophotometric analysis. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 13, 1822—1827 (англ.).—Изучены некоторые свойства 2,2′,4′-триоксиазобензол-5-сульфокислоты (I), предлагаемого в качестве реактива для фотометрич. определения Zr (реф. 9Д7). I в очищ. виде представляет собой темно-красный тонкокристаллич. гигроскопич. продукт, содержащий 1 молекулу кристаллизационной воды; активный компонент этого продукта, по данным простого прокаливания в печи и по результатам термогравиметрич. исследования, составляет 0,964 (для материала, высушенного при 150—170°). Сульфогруппа и все 3 гидроксильные группы I обладают кислотными свойствами, причем диссоциация этих групп в водн. р-ре сопровождается цветовыми изменениями. По спектрам поглощения $12{,}10\cdot10^{-6}$ *M* р-ра I, снятым в области 350—750 *м*μ при различных кислотностях (от 10,35 *M* HCl до pH 12), определены области pH устойчивого существования различных форм I: простые спектры поглощения соответствуют 3,74—10,35 *M* р-рам HCl (область существования H_4D, где D — остаток I), pH 2,0—3,5 (область существования H_3D^-) и pH 9,8—12 (область существования HD^{3-}); при других условиях pH совместно существуют H_4D, H_3D^-, H_2D^{2-}, HD^{3-} и, возможно, D^{4-} в соответствующих комбинациях. В сильнощел. р-рах (1,0—8,4 *M* относительно KOH) существует 6-я форма I, природа которой не установлена. На спектрах поглощения р-ров I 490 *м*μ соответствует максим. поглощению H_4D и максим. разнице в поглощениях H_4D и H_3D^-; 408 *м*μ является изобестич. точкой для H_3D^- и H_2D^{2-}; 468 *м*μ — для H_2D^{2-} и HD^{3-}, 422 *м*μ — для HD^{3-} и D^{4-}, а 513 *м*μ — для D^{4-} и 6-й формой I; 400 *м*μ является изоабсорбционной точкой для HD^{3-} и 6-й формой I. Те же спектрофотометрич. данные использованы для графич. определения кажущихся констант диссоциации для более лабильных протонов одной сульфогруппы и двух ортогидроксильных групп (pK_1 0,10, pK_2 6,14, pK_3 7,72); величина K_4, соответствующая диссоциации парагидроксильной группы (HD^{3-}), оценена лишь приблизительно (p$K_4 > 13$). Ф. Судаков

9Д7. **Теоретическое изучение реакции между 2,2′,4′-триоксиазобензол-5-сульфокислотой и цирконием.** Fletcher Mary H. Theoretical study of the reaction between 2,2′,4′-trihydroxyazobenzene-5-sulfonic acid

and zirconium. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 13, 1827—1836 (англ.).—Установлено, что 2,2′,4′-триоксибензол-5-сульфокислота (I) реагирует с Zr в кислой среде с образованием двух комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1. Оба комплекса имеют внутрикомплексный характер, причем атом Zr выступает как мостик между двумя орто-гидроксильными группами одной и той же молекулы I, а сульфогруппа в комплексообразовании не участвует. Спектр поглощения (350—750 *мμ*) р-ров, $18{,}89 \cdot 10^{-6}$ *M* по I, $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ *M* по Zr и 0,1 н. по HCl, состоит из семейства кривых с изоабсорбционной точкой при 456—457 *мμ*. Максим. разница в величинах светопоглощения Zr-содержащего и холостого р-ров наблюдается при 490 *мμ*, причем с увеличением pH $>2{,}2$ эта разница уменьшается, по-видимому, вследствие понижения конц-ии Zr^{4+} за счет усиливающихся процессов полимеризации и гидролиза. Так как при pH $<2{,}2$ в водн. р-ре могут существовать в значительных кол-вах только H_4D и H_3D^- (реф. 9Д6), то в комплексообразование с Zr^{4+} вступает H_3D^-. Кажущиеся константы равновесия р-ции $Zr^{4+} + H_3D^- \rightleftarrows Zr(HD)^+ + 2H^+$ и $Zr(HD)^+ + H_3D^- \rightleftarrows Zr(HD)_2^{2-} + 2H^+$ соответственно равны $1{,}96 \cdot 10^5$ и 23,2; константы образования 1-го и 2-го комплексов составляют $1{,}42 \cdot 10^{19}$ и $1{,}68 \cdot 10^{15}$. Поскольку единственно возможными компонентами окрашенной системы являются две формы I (H_4D и H_3D^-) и два комплекса I с Zr ($Zr(HD)^+$ и $Zr(HD)_2^{2-}$), приводимые спектры поглощения этих компонентов (при 350—350 *мμ* — для р-ров 0,0064—7 н. относительно HCl) полностью описывают эту систему, точно так же, как найденные константы равновесия и образования полностью характеризуют протекающие в этой системе р-ции. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методик фотометрич. определения Zr в различных материалах на основе р-ции его с I. Автором эти р-ции уже использованы для определения активного компонента в препаратах. Ф. Судаков

9Д8. **Спектрофотометрическое изучение реакции Шиффа в приложении к количественному определению двуокиси серы.** Nauman Robert V., West Philip W., Tron François, Gaeke G. C., Jr. A spectrophotometric study of the schiff reaction as applied to the quantitative determination of sulfur dioxide. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1307—1311 (англ.).—Исследован механизм р-ции между двуокисью серы (I), парарозанилином (II) и формальдегидом (III). При действии I на бесцветное соединение, образующееся в кислой среде при взаимодействии II с III, возникает красное окрашивание, по интенсивности которого определяют I. Показано, что в спектре поглощения (СП) II имеется три полосы с максимумами при 538, 280 и 232 *мμ*. 1-я — соответствует положительному иону триаминотрифенилметана, 2-я — электронному переходу между бензольным ядром и аминогруппой, 3-я — электронному переходу около центрального углеродного атома. Прибавление сульфита при pH 6 приводит к исчезновению 1-й полосы, уменьшению 2-й и росту 3-й. Избыток к-ты приводит к исчезновению всех трех полос вследствие образования трехзамещенной соли II с фиксированным положением зарядов. III сам по себе на поглощение р-ров почти не оказывает влияния. В кислой среде I и III взаимодействуют с образованием соединения, СП которого сходен со СП II, но содержит еще одну полосу при 560 *мμ*. На основании сопоставления ряда данных авторы находят, что при этом образуется не Шиффово основание, а сульфокислота II по схеме: $R-NH_2 + SO_2 + HCHO \rightarrow R-NH-CH_2-SO_3H$. Это соединение сходно с II, но основные свойства его резко ослаблены, поэтому оно, в противоположность II, устойчиво к кислотам. А. Бабко

9Д9. **Аналитическое значение хлорциана.** Pungor E., Schulek E. Die analytische Bedeutung des Chlorcyans. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, **2**, 99—100 (нем.).—На основе кинетич. изучения р-ции ClCN с J^- и CN^- установлено, что ClCN, реагирующий с J^- с образованием JClCN, в присутствии избытка CN^- взаимодействует с последним по р-ции 1-го порядка, образуя CNClCN, не реагирующий с J^-. Поэтому при йодометрич. определении Br^- (состоящем в окислении Br^- водн. р-ром Cl_2 до ClBr, переведении последнего в BrCN и последующем йодометрич. титровании) первоначально образующийся ClCN при избытке CN^- в течение нескольких минут превращается в CNClCN и не мешает определению Br. Аналогично при йодометрич. определении J^- с использованием в качестве окислителя Cl_2 избыток последнего можно связывать посредством CN^-. В. Иванов

9Д10. **Адсорбционные ряды катионов металлов на сульфидах.** Görlich E., Görlich Z. Metal adsorption series on sulphides. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, **8**, № 7, 379—382 (англ.; рез. русск.).—В результате изучения сорбционного поведения различных катионов на колонках, наполненных PbS, CdS или ZnS, установлен сорбционный ряд, в котором каждый предыдущий катион сорбируется сильнее последующего: Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Tl^+, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}. Этот ряд лишь частично согласуется с рядом растворимости сульфидов: Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Zn и рядом Шермана: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Mn. По мнению авторов, положение элемента в сорбционном ряду определяется способностью катиона этого элемента замещать катион сульфида, находящегося в колонке, различием растворимости сульфида-сорбента и образующегося сульфида, физ. адсорбцией катионов и pH среды. Установленный ряд наиболее полно согласуется с аналитич. поведением элементов. Н. Полянский

9Д11. **Осадочная хроматография. Диффузия и осаждение сульфидов металлов в колонках с гелем агар-агара.** Spain James D. Precipitation chromatography. Diffusion and precipitation of metal sulfides on agar gel columns. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 12, 1622—1624 (англ.).—Разработан метод разделения ионов металлов, основанный на их диффузии из анализируемого р-ра в хроматографич. колонке (ХК) в гель агар-агара (I), содержащий $(NH_4)_2S$, и образовании отдельных зон сульфидов. Гель I готовят из 4 *г* I, который сначала выдерживают в 100 *мл* воды для набухания и удаления водорастворимых примесей, а затем вводят его в 200 *мл* кипящего р-ра ацетата Na (содержащего 54 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$). После 5-мин. кипячения гель I отфильтровывают через стеклянную вату, добавляют по 3 капли р-ра $(NH_4)_2S$ на каждые 25 *мл* геля и вводят его в суженную на конце ХК диам. 6 *мм*. Затем в ХК вводят анализируемый р-р, разбавленный 6 н. р-ром HCl до конц-ии каждого иона ~5 *мг/мл*. Формирование зон наблюдают через 24, а затем через 48 час. Самое верхнее положение в ХК занимает зона SnS, затем следуют сульфиды Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, Sb, As, Zn, Co + Ni и Fe. В некоторых случаях зоны перекрываются. В отличие от ионообменной хроматографии, в описанном методе отрицательные ионы фиксируют свое положение в ХК только после образования осадка сульфида с анализируемыми катионами. Поскольку каждая зона содержит примеси металла, образующего более растворимый сульфид, автор рассматривает предлагаемый метод как разновидность фронтального анализа. Метод рекомендуется для открытия катионов, образующих окрашенные сульфиды. Относительное расположение зон определяется в основном величиной произведения растворимости сульфидов. Их абс. положение зависит от конц-ий ионов металлов и S^{2-}, pH, конц-ии геля I и т-ры. Н. Полянский

9Д12. **Адсорбционно - комплексообразовательный хроматографический метод.** Гапон Т. Б., Гурвич

А. М., Чмутов К. В. «Вестн. АН СССР», 1960, № 10, 58—60.—Краткое изложение принципа и практич. значения метода. Авторы отмечают, что, в отличие от комплексообразовательного элюирования ионообменных хроматограмм, на адсорбционно-комплексообразовательных хроматографич. колонках порядок поступления катионов в фильтрат совпадает с порядком констант нестойкости их соединений с комплексообразующим реактивом: первым в фильтрат проходит катион, образующий наименее прочный комплекс. Отмечается, что взаимодействие комплексообразующих и других реактивов в этих колонках может протекать иначе, чем в статич. условиях. Отмечается высокая селективность метода. Н. Полянский

9Д13. **Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии.**—. Preliminary recommendations on nomenclature and presentation of data in gas chromatography. «Pure and Appl. Chem.», 1960, **1**, № 1, 177—185 (англ.).— См. РЖХим, 1961, 1Б701

9Д14. **Газовая хроматография и ее применение.** Сообщения I, II. Фудзивара Фудзио. «Кагаку то когё, Sci. and Ind.», 1960, **34**, № 6, 238—241; № 8, 314—320 (японск.).—Обзор.

9Д15. **Дискуссия по статье Гиддингса «Турбулентная диффузия в хроматографии» с ответом автора.** Klinkenberg A., Sjenitzer F. Discussion on the paper «Eddy diffusion in chromatography» by Giddings J. Calvin. Autor repley. «Nature» (Engl.), 1960, **187**, № 4742, 1023—1024 (англ.).—Дискуссия по поводу правильности рассмотрения фактора *n* в ур-нии Гиддингса (РЖХим, 1960, № 18, 72730) как аддитивного. Н. Полянский

9Д16. **Определение очень малых количеств неорганических газов с использованием ионизационного детектора.** Lesser R. Nachweis sehr kleiner Mengen anorganischer Gase mit einem Ionisationsdetektor. «Angew. Chem.», 1960, **72**, № 21, 775—777, III, IV (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—Предложенный ранее (РЖХим, 1958, № 18, 60789) ионизационный детектор с β-излучением, позволяющий определять малые кол-ва органич. в-в в токе Ar, используемого в качестве газа-носителя, очень мало чувствителен к неорганич. газам. Автор обнаружил, что ионизационные пики, соответствующие N_2 и CO, значительно возрастают в присутствии небольших кол-в трихлорэтилена (аналогичное явление было независимо установлено ранее, РЖХим, 1960, № 9, 34468). Показана возможность определения H_2, N_2, O_2, CO и CH_4 при добавлении к Ar паров органич. в-в с применением ионизационного детектора. Для введения в поток Ar постоянного кол-ва органич. в-ва рекомендуется пропускать Ar через трубку, содержащую твердое органич. соединение, напр. 1,2,4,5-тетрахлорбензол. Метод применен для анализа смесей, образующихся при горячей экстракции газов из металлов, содержащих H_2, N_2, CH_4 и CO, после хроматографич. разделения их на колонке с мол. ситом 5A. Б. Анваер

9Д17. **Исследования в области хроматографии на бумаге. I. Корректирование значений R_f.** Хасэгава Х. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, **80**, № 9, 1175—1184 (японск.; рез. англ.).— Показано, что на величины R_f при распределительной хроматографии на импрегнированной бумаге влияют: т-ра, сорт и адсорбционные свойства бумаги, состав стационарной (СФ) и подвижной (ПФ) фаз, объемное отношение V_S/V_m (где V_S — объем СФ, а V_m — объем ПФ на единицу веса бумаги), атмосферная влажность и равномерность распределения СФ в бумаге. Найдено, что главным фактором, изменяющим значение R_f при постоянной т-ре, является отношение V_S/V_m. Выведена поправочная ф-ла для значений R_f при разной набухаемости бумаги: $R_{f_u} = 2R_f / [V_m/V_S - (V_m/V_S - 2) R_f]$, где R_{f_u} соответствует значению $V_S/V_m = {}^1/_2$. Э. Усово

9Д18. **Применение ионообменных смол.** II. III. Какихана Х., Цубота Х. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 9, 791—794; № 10, 916—919 (японск.).—*II.* Общие вопросы подготовки, использования и регенерирования ионообменных смол.

III. Описаны общие принципы приготовления ионообменных колонок, определения ионообменной емкости смолы и методы разделения ионов. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 4Б723.

9Д19. **Ионный обмен в смесях растворителей.** III. **О распределении хлорида тория между его спиртовыми солянокислыми растворами и сильноосновными анионитами.** Korkisch J., Tera F. Ionenaustausch in Lösungsmittelgemischen. III. Über die Verteilung des Thoriumchlorids zwischen seinen alkoholischen salzsauren Lösungen und stark basischen Anionenaustauschern. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **15**, № 1—2 177—181 (англ.).—Установлено, что добавки этанола (I) к водн. солянокислым р-рам $ThCl_4$ повышают сорбцию Th сильноосновными анионитами. Однако в присутствии 80% I Амберлит IRA-400 (II) в Cl-форме все еще слабо сорбирует Th. С повышением конц-ии I до 96% сорбция Th резко возрастает, а при более высоких конц-иях I — снова падает. В несколько большей степени увеличивают сорбцию Th добавки *н*-пропанола, изопропанола, *н*-бутанола, изобутанола и амилового спирта; метанол оказывает значительно более слабое действие. Кислотность р-ра, содержащего 96% изопропанола и 0,04—0,5 н. по HCl, не влияет на сорбцию Th, и кол-во поглощенного Th до определенного предела возрастает с увеличением его конц-ии в р-ре. Коэф. распределения Th между II и р-ром в этих условиях достигает ~1500, что можно использовать для его колич. извлечения методом колоночной фильтрации. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 5Д51. Н. Полянский

9Д20. **Электрофорез минеральных катионов на бумаге в присутствии комплексообразующих реактивов.** Wenger P.-E., Kapétanidis I., Janstein W. von. Electrophorèse sur papier des cations minéraux en présence d'agents complexants. «Mikrochim. acta», 1960, № 5—6, 961—966 (франц.; рез. нем., англ.).—В качестве комплексообразующего в-ва при электрофорезе (Э) ионов Ag^+, Hg^{2+} и Pb^{2+} использован β,β[1]-диаминодиэтиловый эфир N,N[1]-тетрауксусной к-ты. К анализируемому р-ру прибавляют р-р β,β[1]-диаминодиметилового эфира N,N[1]-тетрауксусной к-ты, буферную смесь и воду. Полученный р-р вводят в обе кюветы прибора для Э и увлажняют им бумагу Ватман № 1 (В№1), которую затем отжимают между двумя листами фильтровальной бумаги при нагрузке 500 *г*, и производят Э в течение 30 мин. при градиенте потенциала 21,5 *в/см*; используемый прибор обеспечивает постоянство т-ры и влажности В№1. По окончании Э В№1 высушивают и проявляют р-ром $(NH_4)_2S$. При pH 2—7 Ag^+ сильно смещается к катоду; скорость миграции с повышением pH уменьшается. Начиная с pH 8 Ag^+ мигрирует и к катоду, и к аноду, что авторы связывают с образованием анионного комплекса. В интервале pH 9—12 Ag^+ мигрирует к аноду, причем скорость миграции возрастает с увеличением pH р-ра. Hg^{2+} образует комплекс, мигрирующий к аноду, начиная с pH 2. Скорость миграции возрастает до pH 7 и при дальнейшем повышении pH снова уменьшается. Pb^{2+} при pH 2 перемещается к катоду. При pH $\geqslant$ 3 Pb^{2+} ведет себя подобно Hg^{2+}. Полученные данные указывают на возможность разделения двухкомпонентных смесей методом Э. Для разделения трехкомпонентных смесей этот метод непригоден. Н. Полянский

9Д21. **Применение графитового индикаторного электрода при потенциометрическом титровании по**

методу нейтрализации. Berčík Juraj. Použitie grafitovej elektródy na indikáciu pri neutralizačných potenciometrických titráciách. «Chem zvesti», 1960, **14**, № 5, 372—384 (словацк.; рез. русск., нем.).—Для ацидиметрич. и алкалиметрич. титрований с потенциометрич. индикацией конечной точки титрования применен графитовый электрод (ГЭ), активированный посредством $KMnO_4$. ГЭ, длиной 100 *мм* с сечением 8 × 8 *мм*, изготовляют из графита (уд. сопротивление при 20° 22 *ом мм²/м*), содержащего ∼0,03% золы, и импрегнируют 2 часа при 100° парафином (т. пл. 50—52°) и церезином (т. пл. 75—80°). Нижнюю поверхность ГЭ очищают наждачной бумагой. Приготовленный таким образом ГЭ характеризуется малым внутренним сопротивлением, механич. прочностью и устойчивостью к действию окислителей и восстановителей. При титрованиях к анализируемому р-ру прибавляют $KMnO_4$ до конц-ии ∼10^{-4} *моль/л*; в случае титрования восстановителей ГЭ активируют погружением на 5—10 мин. в щел. 0,5 *M* р-р $KMnO_4$. Для активированного ГЭ соблюдается линейная зависимость между потенциалом электрода (относительно насыщ. к. э.) и pH р-ра. Метод проверен при титрованиях 0,1 *M* р-ров H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HCl, HF, CH_3COOH, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$, H_2SO_3, H_3PO_4, H_2CrO_4, Na_2CO_3, NaOH и N_2H_4. Н. Т.

9Д22. **Полярография с переменным током. Сообщение IV. О минимуме на полярограммах никеля, индия и меди.** Shirai Hideko. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1248—1253, A86—A87 (японск.; рез. англ.).—Установлено, что на полярограммах $Ni(NO_3)_2$ и $In(NO_3)_3$ на фоне KSCN, а также $CuSO_4$ на фоне NH_4NO_3 наблюдаются минимумы, которые зависят от конц-ии фона и pH, а также от конц-ии деполяризатора. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 21, 84511. Г. Прохорова

9Д23. **Чувствительность современного вольтамперометрического анализа.** Imai Hideo. «Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind.», 1960, **13**, № 4, 404—411 (японск.).—Обзорная статья по вопросу определения малых конц-ий в-в (порядка 10^{-10} *моль/л*) вольтамперометрич. методом. Библ. 30 назв. А. Петренко

9Д24. **Чувствительность современных методов спектрального анализа и пути его повышения.** Айдаров Т. К. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 6—8.—Краткое изложение содержания обзорного доклада. Сделана попытка классификации методов. Дальнейшие исследования по повышению чувствительности анализа должны быть направлены на более углубленное изучение применяемых источников света, на создание новых и в особенности таких способов возбуждения, при которых в-во могло бы продолжительное время оставаться в зоне разряда. Г. Кибисов

9Д25. **Высокотемпературный плазменный источник света и его применение в эмиссионной спектроскопии.** Артамонов Г. П., Грановский Э. И., Кока П. А. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 10—11.—Внутри эбонитовой закрытой со всех сторон камеры укрепляют электроды. Верхний электрод — катод имеет отверстие, сообщающее камеру с окружающей средой. В камеру по касательной к внутренней ее поверхности пускают Ar, N или CO_2 при давл. 0,1—1 *ати*. Дуговой разряд при токе 17—50 *а* поджигают ВЧ-разрядом. Струя плазмы выбрасывается из отверстия катода в виде узкого пламени высотою 10—15 *мм*. В пламя вдувают р-р. По искроподобному спектру р-ра производят анализ с высокой степенью воспроизводимости. Г. Кибисов

9Д26. **Использование дуги переменного тока, горящей между металлическими электродами в аргоне, для спектрального анализа.** Рафф Е. Л. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 62—64.—Отмечено повышение искрового характера спектра металлич. электродов при переходе от дугового разряда переменного тока в воздухе к разряду в аргоне. Одновременно повышается в два раза концентрационная чувствительность определения Ti и V в стали. Снижение интенсивностей дуговых линий и повышение искровых позволяет классифицировать линии в спектрах. Г. Кибисов

9Д27. **Сильноточная дуга переменного тока в искродуговом режиме и ее применение в практике спектрального анализа.** Чесноков О. Ф., Сухневич В. С. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 77—78.—Предложено в генераторе ДГ-1 и ДГ-2 выключать полностью реостаты дуги и вместо них ставить конденсаторы емкостью 100—150 *μф*. При таком последовательном включении емкости при токе до 40 *а* возбуждают спектры Se, J, и C в области 1950—2150 Å. Порошкообразные в-ва вводят в разряд вдуванием. Отмечено резкое ослабление полос CN^- и понижение влияния валового состава проб на результаты анализа. Полученный мощный импульсный разряд весьма стабилен. Г. Кибисов

9Д28. **Обыскривание винтообразных электродов.** Zimmer K., Török T. Abfunken von Schraubenelektroden. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 403—407 (нем.).—На примере определения Mg в Al-сплавах исследованы свойства искрового разряда между винтообразно вращающимся цилиндрич. электродом и неподвижным контрэлектродом (РЖХим, 1960, № 16, 65027; 1961, 4Д11, 7Д33). Эффект обыскривания в данном случае отсутствует, и градуировочный график в координатах ΔS, $\lg C$ прямолинеен в области низких конц-ий. Точность измерений при подвижном электроде повышается, а полученные результаты отражают среднее содержание элемента в поверхностном слое образца. Метод целесообразно применять для исследования различных покрытий и поверхностных загрязнений, а также для исследования процессов диффузии, коррозии и т. п. В. Мосичев

9Д29. **Влияние условий возбуждения (спектров) на кривые обыскривания и градуировочные графики для алюминиевых сплавов.** Zimmer K., Török T. Einfluss der Anregungsbedingungen auf die Abfunk- und Auswertungskurve der Aluminiumlegierungen. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 395—402 (нем.).—Исследовано действие самоиндукции *L* и емкости *C* на вид кривых обыскривания и градуировочных графиков при возбуждении спектров Al-сплавов с добавкой Mg в высоковольтном искровом разряде. При отсутствии в разрядной цепи *L* в ходе обыскривания интенсивность линии Al увеличивается, а при включении *L* (0,8 *мгн*) — уменьшается. Уменьшение интенсивности вызвано более энергичным окислением электродов вследствие увеличения времени действия разряда в ∼33 раза согласно ф-ле: $T = 2\pi(LC)^{1/2}$. Интенсивность линии Mg в обоих случаях уменьшается, однако в случае большей *L* этот эффект выражен слабее. В случае малого значения *L* плотность тока в начальный период разряда, согласно ф-ле $I = UC^{1/2}L^{-1/2}$ (*U* — напряжение), выше и поэтому испарение Mg с поверхности образца происходит более интенсивно, а поступление Mg на поверхность путем диффузии затруднено вследствие малого *T*. Действие *C* на характер кривой обыскривания Mg аналогично *L*, но эффект выражен слабее потому, что при увеличении *C* возрастает как *I*, так и *T*. Форма, наклон и положение градуировочного графика зависят от выбранных *L* и времени предварительного обыскривания *t*. График, построенный в координатах ΔS, $\lg C$, криволинеен в области низких конц-ий Mg. Степень искривления умень-

шается с увеличением t и L. При $L = 0{,}8$ *мгн* и $t \sim 30$ сек. график представляет собой уже практически прямую линию. Чем больше t, тем больше наклон графика и тем больше точность определения, однако график при этом смещается вниз по оси ординат, что приводит к уменьшению чувствительности анализа. Величина C мало влияет на вид графика. В. Мосичев

9Д30. **Фотоэлектрические методы спектрального анализа.** Сухенко К. А., Моисеева К. А., Денисов Ю. Н., Тишин И. Г., Баканов Д. Г. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 66.—Кратко описаны особенности многоканальной фотоэлектрич. установки ДФС-10 и разработанные методики анализа сплавов. Г. Кибисов

9Д31. **Исследование взаимного влияния двуокиси кремния и некоторых соединений щелочных элементов на относительную интенсивность спектральных линий хрома и молибдена.** Кожевникова Л. А., Шаврин А. М. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 31—33.—Были изготовлены образцы с конц-ией SiO_2 в пределах 0—99%; остальная масса состояла из сульфатов и нитратов Li, Na, K и Cs и из 0,6% Cr_2O_3 и 3% Mo. Образцы помещали в отверстие Cu-электрода. Спектр возбуждали в дуговом разряде переменного тока при 5 *а* и фотографировали на среднем спектрографе. Измеряли относительную интенсивность линий Cr 2677,2 и Mo 2679,8 A. Найдено, что абсолютные и относительные интенсивности линий изменяются различным образом и зависят от мол. состава смесей, в частности, от анионов. Г. Кибисов

9Д32. **Спектральные методы количественного определения редких и рассеянных элементов в рудах и минералах.** Захария Н. Ф., Лейдерман Ц. А. В сб. «Спектр. анализ в цветн. металлургии». М., Металлургиздат, 1960, 275—284.—Приведен ряд методов спектрального анализа, основанных на введении спец. добавок, вступающих в хим. р-ции с определенными элементами в процессе самого спектрального анализа, что значительно сокращает продолжительность и повышает точность определений. Так например для фракционного испарения определяемых элементов щел. металлы переводят в легколетучие хлориды, а In и Tl — в йодиды путем брикетирования с $CaCO_3 + NH_4Cl$ и AgJ соответственно и возбуждения в воздушно-ацетиленовом пламени. Для определения Re (в молибденитах) образец предварительно спекают с $Pb(NO_3)_2$ (1 : 3) и отгоняют в виде Re_2O_7 в пламени дуги переменного тока. Другие элементы, наоборот, концентрируют в остатке и спектрографируют только конечную стадию процесса после испарения основной массы пробы. Для определения Nb, Ta и Zr в рудах образцы в смеси с угольным порошком и внутренним стандартом (Mo) испаряют из угольных электродов; при этом образуются труднолетучие низшие окислы или карбиды Nb, Ta, Zr и Mo, поступающие в пламя дуги только после отгонки большей части главных компонентов. Г. Кибисов

9Д33. **Характеристика цветовых качеств перехода индикаторов. Дополнительная трехфакторная колориметрия.** Reilley Charles N., Flaschka H. A., Laurent Sif, Laurent Bertel. Characterization of the color quality of indicator transition. Complementary tristimulus colorimetry. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1216—1232 (англ.).—Для характеристики индикатора важна оценка 2 факторов: 1) хим. факторы (соотношение соответствующих констант диссоциации, скорость р-ции и т. д.) и 2) цветовые явления и их влияние на глаз. Авторы рассматривают только второй фактор путем сочетания закона Бера и трехфакторной схемы цветов, принятой международной комиссией по освещению. Для общей оценки цветовых качеств индикатора рассмотрено ур-ние: $P_r = G_r - J(Q_r - G_r) = G_r - JV_r$, где P_r соответствует координатам наблюдаемого цвета в хроматич. диаграмме, G_r — координатам освещающего света, Q_r — координатам абсорбируемого света (точка дополнительного цвета), J — «конц-ии цвета» и V_r — «относительной серости» цвета. Для расчета отдельных функций из эксперим. спектрофотометрич. и других данных рекомендуется номограф фирмы Бауш и Ломб. Рассмотрены также графич. методы — хроматич. диаграмма (ХД). Описан дихроматизм и примеры таких систем (р-ры нитрата хрома и др.). Для ряда металлохромных индикаторов и их солей с Zn^{2+} приведены таблицы параметров для расчета координат их цветов на ХД. На этом основании проведено сравнение ряда индикаторов: метилтимолового синего, эриохрома черного Т (I), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, эриохрома красного, пирокатехинового фиолетового и цинкона (II). Показаны существенные преимущества II: расстояние между координатами цвета II и его соли с Zn^{2+} на ХД значительно больше, чем для других индикаторов; цвета II и его Zn-соли почти строго дополнительны, и линия между координатами этих цветов проходит около точки «серого цвета» (такие переходы окраски легче воспринимаются); координаты цветов II и его Zn-соли находятся почти на периферии ХД, т.е. оба цвета ярки, что еще более улучшает качество цветового перехода в конечной точке титрования. Аналогично рассмотрено титрование ионов различных металлов с одним и тем же индикатором I. В этом случае переход окраски лучше для Mg^{2+} и Mn^{2+}, хуже для Zn^{2+} и Pb^{2+}. В то же время отмечается противоречие этой оценки цветов с хим. характеристиками, так как комплекс Mg^{2+} с I наименее прочен, а р-ция его с комплексоном III протекает медленно. Рассмотрено в общей форме значение расстояния между координатами цветов крайних форм индикатора в ХД и влияние «фактора памяти», так как при близкой окраске двух форм индикатора при медленном титровании аналитику труднее запомнить цвет р-ра до прибавления очередной порции реактива. В этих случаях необходим р-р сравнения. Подробно рассмотрен приближенный способ оценки различия цветов с использованием ХД. При смешении форм индикатора, даже с яркими оттенками, вследствие наложения дополнительных цветов возникает определенная «серость» или «грязный переход цветов». Авторы разработали колич. выражения для «серости», исходя из положения цветов обоих форм индикатора в ХД. Рассмотрена также в математич. форме проблема «экранирования» — подбора дополнительных красителей (внутренних светофильтров) для улучшения перехода окраски индикатора в конечной точке титрования. Приведен пример расчета координат в ХД и расчета других цветовых характеристик красителя при стандартном освещении. А. Бабко

9Д34. **Химические приложения дополнительной трехфакторной колориметрии.** Reilley Charles N., Smith Ellis M. Chemical applications of complementary tristimulus colorimetry. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1233—1240 (англ.).—Рассмотрен способ расчета координат цветов красителя в хроматич. диаграмме на основании эксперим. данных о пропускании (или поглощении) в различных участках спектра. Приведена таблица множителей для значений пропускания при 415—685 *мμ* через каждые 30 *мμ*. Для облегчения расчетов координат авторы рекомендуют простую счетную машину; приведена подробная схема этой машины. Получены спектральные характеристики метилового красного (I), и подробно описан расчет дополнительных «экранирующих» красителей (внутренних светофильтров) для наилучшего изменения окраски I в конечной точке кислотно-основного титрования. Указано, что такие смеси дают более высокую воспроизводимость: в среднем из 30 опытов отклонение составляет 0,03 единицы pH, тогда как в обычных условиях для I отклонение достигает 0,16 единицы pH. Рассмотрено

также применение тех же принципов для математич. трактовки перехода цветов, точного расчета рK индикаторов на основании их спектров поглощения при изменении pH, а также расчета состава и констант диссоциации комплексов, если из экспериментальных данных известны их спектры поглощения при изменяющемся избытке соли металла. А. Бабко

9Д35. **Количественный гамма-спектрометрический анализ смесей нуклидов путем последовательной компенсации спектра стандартными источниками.** Olson D. G. Quantitative gamma-ray spectrometric analysis of nuclide mixtures consecutive standard sources nullification. «Talanta», 1960, 6, 201—208 (англ.).—Разработан быстрый γ-спектрометрич. метод анализа смеси радиоизотопов с использованием магнитной памяти. Активность пробы измеряют на 256-канальном γ-спектрометре, затем в том же геометрич. положении последовательно измеряют стандартные образцы чистых изотопов, но таким образом, чтобы активность стандарта вычиталась из активности пробы, фиксируют время, необходимое для полной компенсации фотопика данного изотопа стандартом, и рассчитывают абс. активность этого изотопа в пробе. Метод применен для анализа смеси Ce^{144}, Ru^{106}, Cs^{137} и Nb^{95}. Продолжительность определения ~30 мин., относительная ошибка (в %) для Ce ±13, для Ru±4,8, Cs ±8,8 и Nb±7,3. Метод применим для анализа лишь относительно долгоживущих изотопов. Э. Чудинов

9Д36. **Электронный щуп — дополнительный метод в химическом анализе.** Birks L. S. The electron probe: an added dimension in chemical analysis. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 9, A19—A22, A24, A26, A28 (англ.).—Изложены возможности хим. анализа микрообъемов при помощи электронного щупа для определения состава сплавов, диффузии металлов, толщин пленок и изучения процессов коррозии. Библ. 32 назв. Л. Смирнов

9Д37. **Оптические явления в турбидиметрическом методе анализа, применяемом для определения сульфатов в фосфорной кислоте.** Dahlgren Sven-Eric. Optical phenomena in turbidimetric analysis applied to sulfate determination in phosphoric acid. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 6, 1279—1287 (англ.).—Теоретически выведена зависимость светопоглощения суспензий труднорастворимых в-в (E) от эффективного радиуса диспергированных частиц r(эфф.) эффективного коэф. экстинкции $\overline{Q}$, конц-ии в-ва C и его растворимости S, выражаемая ф-лой $E = k\overline{Q}l/r(\text{эфф.})\,(C-S)$, где k — постоянная и l — толщина слоя. Также отмечается зависимость $\overline{Q}$ от соотношения показателей преломления диспергированных частиц в-ва и самой среды, которым можно пренебречь, если оно близко к единице. Из установленного соотношения вытекает необходимость выбора для фотометрирования суспензий той длины волны, при которой возможное изменение r(эфф.) в процессе приготовления р-ров было бы элиминировано пропорциональным изменением $\overline{Q}$. Для этого сопоставляют кривые $E = f(\lambda)$ (λ — длина волны) и $\overline{Q} = f(r(\text{эфф.})$ и выбирают такой участок по оси абсцисс, в пределах которого $\overline{Q}$ и E одинаково изменяются от r(эфф.) и λ соответственно. Разработан метод определения 0,05—0,20 *мг* S в 50 *мл*, основанный на спектрофотометрировании при 420 *мμ* стабилизированных с помощью желатины суспензий $BaSO_4$ в 5-*см* кюветах. Показано, что точность метода возрастает с уменьшением λ, однако область конц-ий, в которой соблюдается закон Бера, при этом сужается. В. Типцова

9Д38. **Способ спектрального анализа жидкостей.** Цап М. Л., Толкачева Л. А. Авт. св. СССР 129038, 1.06.60.—Жидкость превращают в аэрозоль посредством распылителя, действующего сжатым воздухом. Аэрозоль поступает в какой-либо источник света. Устройство сходно с установками для пламенного спектрального анализа. Г. Кибисов

См. также: Осаждение 9Б393. ВЧ-титрование 9Е59. Экстракция 9Б400, 9В4. Комплексы 9В32, 9В34, 9В35, 9В40, 9В42, 9В49—9В52, 9В54, 9В57. Органич. реактивы 9Б67. Хроматография 9Б467, 9Б627—9Б635, 9Е39—9Е46. Абсорбционная спектроскопия 9Б85, 9Б96, 9Б98, 9Б542, 9Е5—9Е7. Флуорометрия 9Б214. Рентгеновская спектроскопия 9Б115, 9Б215, 9Е8. Электрохим. методы 9Б594, 9С77. Изотопный анализ 9Б299, 9Б301—9Б306, 9Б309—9Б313, 9Г125, 9Н125, 9С91. Газовый анализ 9Б467, 9Г105, 9Е60

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Г. И. Кибисов, А. А. Немодрук, Н. Н. Чудинова*

9Д39. **Новые реактивы, осаждающие ионы натрия и лития в присутствии ионов калия.** Gaspar y Arnal Téofilo. Nouveaux réactifs précipitant les ions sodium et lithium en présence de l'ion potassium. Séparation alternative. «Chimie et industrie», 1960, 84, № 4, 523—528 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Обсуждается возможность разделения Na^+, Li^+ и Tl^+ осаждением в водно-этанольной среде р-рами KH_2PO_4 и KOH (РЖХим, 1960, № 18, 73008), осаждения Na^+ в этанольно-метанольной среде р-рами $(NH_4)_2HPO_4$ или $NH_4H_2PO_4$ в присутствии NH_4OH с целью отделения Na^+ от K^+ и осаждения K^+ этанольным р-ром $Ca_2Fe(CN)_6$ с целью отделения его от Na^+. Н. Туркевич

9Д40. **Разделение стронция и кальция с использованием комплексона III. Определение Sr в апатитах.** Афанасьева Л. И. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 5, 564—567 (рез. англ.).—Разработан метод колич. разделения Sr и Ca, основанный на осаждении $SrSO_4$ при pH 4,5 в присутствии комплексона III (I), удерживающего Ca в р-ре. Смесь окислов Sr и Ca растворяют в миним. кол-ве разб. HNO_3 или HCl, к полученному р-ру, содержащему < 150 *мг* окислов, прибавляют I из расчета 800 *мг* на каждые 100 *мг* окислов, нейтрализуют р-ром NH_4OH по метиловому красному (II), вводят 10 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, разбавляют водой до 30—35 *мл*, нагревают, прибавляют по каплям разб. H_2SO_4 до pH ~4,5 и выдерживают 20—30 мин. при 70—80°. Через 2 часа осадок отфильтровывают, промывают 5—6 раз водой, содержащей небольшое кол-во $(NH_4)_2SO_4$, прокаливают при т-ре темно-красного каления и взвешивают или растворяют на холоду в аммиачном р-ре I и оттитровывают избыток I р-ром $MgCl_2$, применяя в качестве индикатора хром кислотный темно-синий или эриохром черный Т — тропеолин ОО. Содержание Ca вычисляют по разности или определяют осаждением Ca в фильтрате в виде оксалата. Относительная ошибка определения Sr при соотношении Sr : Ca от 2 : 1 до 1 : 5 составляет ~1%. При содержании Sr ⩾ 1 *мг* и Ca ⩽ 200 *мг* кислый р-р окислов после добавления I, II и аммиака разбавляют до 30 *мл*, прибавляют разб. H_2SO_4 до кислой р-ции, вводят 10 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 4,5, 10 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, 50 *мл* 96%-ного этанола и выдерживают ~24 часа. Осадок отфильтровывают через двойной плотный фильтр, промывают 5—6 раз 50%-ным этанолом, содержащим небольшое кол-во $(NH_4)_2SO_4$, прокаливают и взвешивают. Метод применен для определения Sr в апатите. Пробу (0,2 *г*) растворяют в HNO_3, прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра I до щел. р-ции по II и далее анализируют, как описано выше при определении малых кол-в Sr. Полученные результаты хорошо согласуются с данными определения Sr методом изотопного разбавления. Е. Богомольская

9Д41. Быстрый анализ щелочноземельных элементов. II. Отделение бария от стронция. III. Отделение кальция от магния. Такамото С. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 10, 1539—1544, A104 (японск.; рез. англ.).—*II.* Модифицирована обычная методика отделения Ba от Sr, основанная на осаждении Ba в виде хромата: для надежного удержания больших кол-в Sr в р-ре использована оксиэтилиминодиуксусная (I) или нитрилотриуксусная (II) к-ты. К аммиачному анализируемому р-ру, содержащему Ba^{2+}, Sr^{2+} и большой избыток маскирующего реактива, прибавляют K_2CrO_4, нагревают 10 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают 1 час льдом и центрифугируют. Осадок промывают, растворяют в H_3PO_4, и освободившийся CrO_4^{2-} титруют р-ром соли $Fe(2+)$ с использованием дифениламинсульфокислоты в качестве индикатора. По этой методике можно легко отделить $<0,1$ ммоля Ba от $<0,8$ ммоля Sr с небольшим соосаждением. II обладает бо́льшей маскирующей силой, чем I, но более чувствительна к изменению pH среды. Ионы щел. металлов и обычные анионы не мешают, но мешают анионы — осадители Sr (F^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} и др.). *III.* Модифицирована обычная методика отделения Ca от Mg, основанная на осаждении Ca в виде оксалата: для надежного удержания больших кол-в Mg в р-ре использован глицин или иминодиуксусная к-та (III). К аммиачному анализируемому р-ру, содержащему Ca^{2+}, Mg^{2+} и большой избыток маскирующего реактива, прибавляют $K_2C_2O_4$, нагревают 10 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают 1 час льдом и центрифугируют. Осадок промывают, растворяют в стандартном р-ре комплексона III, и избыток последнего оттитровывают при pH 10 р-ром соли Mg. По этой методике можно легко отделить $<0,2$ ммоля Ca от <2 ммолей Mg однократным осаждением. III обладает большей маскирующей силой, чем глицин, но в ее присутствии очень малые кол-ва Ca ($<0,02$ ммоля) осаждаются неколичественно. Ионы щел. металлов и обычные анионы не мешают, но F^- и PO_4^{3-} осаждают Mg. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 3Д56. Резюме автора

9Д42. Новый простой метод разделения рения и молибдена. Новиков А. И. «Докл. Акад. Фанҳои РСС Тоҷикистон, Докл. АН ТаджССР», 1960, 3, № 2, 19—21 (рез. тадж.).—Разработан метод разделения Mo и Re, основанный на соосаждении молибдат-ионов с $Fe(OH)_3$ при pH $<7,5$. К 10—50 *мл* р-ра, содержащего 1 *мг* Mo и 1—100 γ Re, прибавляют NH_4Cl до конц-ии 1 *моль/л*, вводят ~ 10 *мг* Fe^{3+} ($\geqslant 7$ *мг* Fe^{3+} на каждый *мг* Mo), осторожно осаждают $Fe(OH)_3$ прибавлением аммиака или пиридина до коагуляции осадка и центрифугируют (весь Re находится в р-ре, а Mo — в осадке). Для отделения Mo от носителя осадок растворяют в HCl, полученный р-р выливают при перемешивании в избыток щелочи и центрифугируют. При этом Mo переходит в р-р. Продолжительность разделения 10—15 мин. Е. Богомильская

9Д43. Исследования ионообменной экстракции высокомолекулярными аминами. Сообщение V. Экстракция германия, олова и свинца из солянокислых растворов. Сообщение VI. Экстракция четырехвалентных селена и теллура и их разделение. Nakagawa Genkichi. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1255—1260, A87 (японск.; рез. англ.).—*V.* Раствор N-додецилтриалкилметиламина (I) в ксилоле (II) почти нацело экстрагирует Ge из 7—11 *M* HCl. Из 2 *M* HCl р-р I в II практически не извлекает Ge, но экстрагирует $\sim 40\%$ Pb и 70% $Sn(4+)$. С повышением конц-ии HCl до 4,5—6 *моль/л* экстрагирование $Sn(4+)$ достигает максимума (97%). Pb экстрагируется при конц-ии HCl 0,5—6 *моль/л*; максимум извлечения Pb имеет место при конц-ии HCl в р-ре 1,5 *M*. Экстрагированный р-ром I Ge реэкстрагируют 0,5—1,0 *M* р-ром HCl, $Sn(4+)$ — 0,5—1,0 *M* р-ром HNO_3, Pb — 0,5 *M* р-ром HNO_3, или 0,5 *M* р-ром CH_3COONa.

VI. В качестве экстрагента наряду с р-ром I в II исследован р-р трибензиламина (III) в $CHCl_3$. Р-р I в II экстрагирует $Se(4+)$ из р-ров с конц-ией HCl >5 *моль/л*. Извлеченный анионитом Se не реэкстрагируется водой, HCl, HNO_3 или NaOH. Se, экстрагированный р-ром III в $CHCl_3$, реэкстрагируется водой или разб. HCl. $Te(4+)$ легко экстрагируется при конц-ии HCl >4 *моль/л*; Te количественно экстрагируется из р-ров >6 *M* по HCl. Реэкстракция Te осуществляется водой. Метод может быть использован для отделения Se от Te. Сообщ. IV см. РЖХим, 1961, 5Д41. Н. П.

9Д44. Исследования ионообменной экстракции высокомолекулярными аминами. VII. Экстракция меди, серебра, кадмия, ртути, галлия и индия из солянокислых растворов. VIII. Экстракция трех- и шестивалентного хрома, четырех- и пятивалентного ванадия и двухвалентного марганца. Отделение железа от хрома, хрома от титана и ванадия, ванадия от титана. Накагава Г. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 10, 1533—1539, A103 (японск.; рез. англ.).—*VII.* Изучено поведение $Cu(2+)$, Ag, Cd, $Hg(2+)$, $Ga(3+)$ и In при их экстрагировании из солянокислых р-ров ксилольным р-ром N-додеценилтриалкилметиламина (Амберлита LA-1). Установлено, что $Cu(2+)$ начинает экстрагироваться при конц-ии HCl >3 *моль/л* и обнаруживает максим. экстрагируемость ($\sim 35\%$) при конц-ии HCl 7 *моль/л*. Ag экстрагируется из разб. солянокислых р-ров, и экстрагируемость его заметно уменьшается с увеличением конц-ии HCl. Cd хорошо экстрагируется в широком интервале конц-ий HCl и имеет максим. экстрагируемость ($\sim 97\%$) при конц-ии HCl 1—8 *моль/л*. Колич. экстракция $Hg(2+)$ происходит, как и в случае Cd, из 1—8 *M* HCl. $Ga(3+)$ полностью извлекается при конц-ии HCl >4 *моль/л*. Максим. экстракция In ($\sim 87\%$) наблюдается из 6—7 *M* HCl; с повышением конц-ии HCl экстрагируемость In заметно уменьшается. Эффективным реэкстрагентом для Ag является 4 *M* NH_4OH, для Cd — разб. HNO_3, для $Hg(2+)$ — 6—8 *M* HNO_3, для $Ga(3+)$ и In — разб. HNO_3 или H_2SO_4. Отмечена аналогия между экстрагируемостью металлов амином и их сорбируемостью на анионите.

VIII. Изучено поведение $Cr(3+)$, $Cr(6+)$, $V(4+)$, $V(5+)$ и $Mn(2+)$ при их экстрагировании из солянои сернокислых р-ров ксилольным р-ром Амберлита LA-1. Найдено что $Cr(3+)$ не извлекается ни из солянокислых, ни из сернокислых р-ров. $Cr(6+)$ экстрагируется количественно из обоих р-ров, но в >6 *M* HCl $Cr(6+)$ восстанавливается до $Cr(3+)$, и его экстрагируемость резко уменьшается. $V(5+)$ начинает экстрагироваться из >3 *M* HCl и проявляет максим. экстрагируемость ($\sim 90\%$) при конц-ии HCl 6—7 *моль/л*; при конц-ии HCl >8 *моль/л* $V(5+)$ восстанавливается до VO^{2+}, и экстрагируемость его снижается. Из сернокислых р-ров $V(5+)$ экстрагируется плохо. $V(4+)$ не извлекается ни из солянокислых, ни из сернокислых р-ров. $Mn(2+)$ начинает экстрагироваться из >4 *M* HCl и достигает максим. экстрагируемости ($\sim 12\%$) при конц-ии HCl 6,5 *моль/л*. Полная реэкстракция $Cr(6+)$ из органич. фазы происходит при обработке 0,5 *M* NaOH или 0,1 *M* $FeSO_4$, а для колич. реэкстрагирования $V(5+)$ пригодны разб. HNO_3, H_2SO_4 или NaOH. Полученные результаты с успехом использованы для разработки экстракционных методов отделения Fe от Cr, Cr от Ti и V, V от Ti. Резюме автора

9Д45. Триалкилтиофосфаты как избирательные экстрагенты для серебра и ртути. Handley T. H., Dean John A. Trialkyl thiophosphates. Selective extractants of silver and mercury. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 13, 1878—1883 (англ.).—С помощью радиоактивных индикаторов Ag^{110} и Hg^{203} показана возможность

применения триизооктилтиофосфата (I) и три-*н*-бутилтиофосфата (II) — эфиров монотиофосфорной к-ты, содержащей слабую электронодонорную P-S-группу,— для избирательного экстрагирования Ag и Hg(2+) из азотнокислых р-ров. Из 20 *мл* водн. р-ра, 6 *M* относительно HNO_3, при однократном взбалтывании с 5 *мл* 30%-ного р-ра I или 15%-ного р-ра II в CCl_4 количественно извлекаются такие малые кол-ва Ag, как 0,04 γ. Экстрагируемость Hg из 6 *M* HNO_3 в 0,67 *M* р-р I в CCl_4 достигает 97% (после двух экстракционных равновесий); более полно Hg извлекается при использовании в качестве экстрагента 1,06 *M* р-ра II в CCl_4. Экстракция HNO_3 в р-ры I и II в CCl_4, происходящая и в отсутствие Ag и Hg, заметно усиливается в их присутствии, и HNO_3 начинает конкурировать с $AgNO_3$ или $Hg(NO_3)_2$ в образовании ионоассоциированных комплексов с I или II (структура и механизм образования таких сольватов между молекулами экстрагента, HNO_3 и нитрата металла обсуждаются). Такое конкурирующее влияние HNO_3 во многом определяет экстракционную картину для Ag и Hg, хотя выявить определенную зависимость между экстрагированными кол-вами $AgNO_3$ (или $Hg(NO_3)_2$ и HNO_3 при данных конц-иях этих в-в в водн. фазе не представляется возможным. Для практич. целей оптимальные конц-ии HNO_3 и $AgNO_3$ в водн. фазе соответствуют 6 и 0,019 *моль/л*, а конц-ия I в органич. фазе — 0,669 *моль/л*. При увеличении т-ры экстрагируемость Ag в отсутствие HNO_3 уменьшается, а экстрагируемость HNO_3 в отсутствие Ag, наоборот, увеличивается; при совместном присутствии $AgNO_3$ и HNO_3 коэф. распределения Ag с возрастанием т-ры (при конц-ии I 0,67 *моль/л*) заметно увеличивается, в то время как экстрагируемость HNO_3 практически не зависит от т-ры. Присутствие других анионов и к-т на экстракцию Ag и Hg в р-ры I и II существенного влияния не оказывает. Введение 2-го нитрата (напр., $NaNO_3$) в экстракционную систему приводит, через влияние одноименного иона, к увеличению конц-ии ионоассоциированных сольватных молекул, а следовательно, и к улучшению экстракции (эффект высаливания). Реэкстракция Ag и Hg из органич. фазы происходит при многократной обработке органич. фазы водой, но более эффективным реэкстрагентом для Ag и Hg является разб. р-р NaOH (или NH_4OH). Из 35 испытанных элементов только V и Ta проявляют незначительную склонность к экстракции в условиях извлечения Ag и Hg(2+); поэтому I и II являются превосходными реактивами для экстракционного отделения Ag и Hg от других элементов. Ф. Судаков

9Д46. **Отделение олова от свинца экстрагированием высокомолекулярными аминами.** Накагава Г. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 10, 821—825 (японск.; рез. англ.).—Изучено поведение Sn(4+) и Pb при экстрагировании их из солянокислых р-ров ксилольным р-ром N-лаурилтриалкилметиламина (Амберлита LA-2). Установлено, что указанным р-рителем экстрагируется 96—98% Sn при конц-ии HCl 5—9 *моль/л*; Pb практически не извлекается при конц-ии HCl > 8 *моль/л*. Оптимальной конц-ией HCl в водн. фазе для колич. разделения Sn — Pb признана 7—8 *M*. На основании полученных результатов разработан метод экстракционного отделения Sn от Pb. 20 *мл* анализируемого р-ра (7—8 *M* относительно HCl) взбалтывают 2 раза с 20 *мл* 10%-ного ксилольного р-ра Амберлита LA-2. Объединенные экстракты промывают 7—8 *M* р-ром HCl (20 *мл*) и взбалтывают 3 раза с 30 *мл* 0,5 *M* HNO_3. В полученных водн. р-рах определяют Sn и Pb полярографически на фоне HCl — NH_4Cl и тартрата Na соответственно. При анализе Cu-сплавов на Sn и Pb получены хорошие результаты. Резюме автора

9Д47. **Разделение и микроопределение циркония и гафния. V. О радиохимической чистоте гафния-181 (Р). VI. Разделение циркония и гафния экстрагированием циклогексаноном.** Хосино П. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 10, 1569—1574, 1574—1578, A105 (японск.; рез. англ.).—*V*. Установлено, что некоторые образцы радиоизотопа Hf^{181} могут содержать Sc^{46} в качестве радиохим. примеси. При доказательстве этого Hf^{181} сорбировали из 2 н. HNO_3 ионообменной смолой Амберлит IR-120 и элюировали 1 н. р-ром H_2SO_4; затем для удаления остаточной радиоактивности через колонку пропускали 3 н. HCl и в полученном элюате по периоду полураспада и энергиям β- и γ-излучения идентифицировали Sc^{46}.

VI. При 30° определены коэф. распределения Zr и Hf (отношение конц-ии Zr или Hf в циклогексаноновой фазе к конц-ии Zr или Hf в водн. фазе) и коэф. разделения Zr — Hf (отношение коэф. распределения Hf к коэф. распределения Zr). Выявлены преимущества циклогексанона (I) как экстрагента перед метилизобутилкетоном и диэтиловым эфиром: 1) I имеет высокий коэф. разделения (до 120), а также большие коэф. распределения (в ~10 раз превышающие соответствующие величины для метилизобутилкетона); 2) влияние конц-ии $(NH_4)_2SO_4$ в водн. фазе на величину коэф. разделения сравнительно мало; 3) коэф. разделения увеличивается с уменьшением т-ры; 4) HSCN, растворенная в I, достаточно устойчива. Сообщение IV см. РЖХим, 1961, 7Д53. Резюме автора

9Д48. **Экстракционное отделение тория от редкоземельных элементов.** Тада К., Ои Н., Цуго Я. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 10, 1554—1558 A104—A105 (японск.; рез. англ.).—Показана возможность отделения Th от редкоземельных элементов (РЗЭ) путем однократного экстрагирования его из водн. р-ра, содержащего NH_4NO_3, смесью метилизопропилкетона с азином (метилизобутилкетазином, изофоронкетазином или дибензальгидразином). Этот р-ритель экстрагирует Th более эффективно, чем один метилизобутилкетон или трибутилфосфат. Экстрагируемость РЗЭ в присутствии Th (0—0,5 *г-ион/л*), проверенная радиометрически по Ce^{144}, Pr^{144}, Sm^{153}, $Eu^{152-154}$ и Tu^{170}, хотя в общем возрастает при добавлении к р-рителю азина, но все же остается незначительной по сравнению с экстрагируемостью Th (при конц-ии Th < 0,3 *г-ион/л* получается в 100—1000 раз бо́льший коэф. разделения, чем при использовании трибутилфосфата или окиси мезитила). Резюме авторов

9Д49. **Экстракция урана и плутония из ацетатного раствора триизооктиламином. Отделение от тория и продуктов деления.** Moore F. L. Liquid-liquid extraction of uranium and plutonium from acetate solution with triiso-octylamine. Separation from thorium and fission products. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 9, 1075—1079 (англ.).—Установлено, что триизооктиламин (I) в ксилоле экстрагирует из ацетатных р-ров U(6+) и Pu(6+) (макро- и микроколичества) на 97—98%. Pu^{3+} экстрагируется меньше чем на 1%, Pu^{4+} — на 1,9%. В качестве р-рителя можно применять также метилизобутилкетон, метиленхлорид и хлороформ. Условия экстрагирования изучены с применением 5%-ного р-ра I в ксилоле и U^{233}. Прибавление к экстрагенту 3% (по объему) бутилцеллосольва улучшает расслоение фаз после взбалтывания. U извлекается количественно экстрагированием в 2 приема из 0,5—1 *M* CH_3COOH. При наличии в р-ре минер. к-т (HCl, HNO_3, H_2SO_4) уран предварительно выделяют аммиаком, и осадок растворяют в CH_3COOH; малые кол-ва U выделяют на $Fe(OH)_3$. Из уксуснокислого р-ра Fe^{3+} не экстрагируется. Если в р-ре присутствует Nb, то при обработке осадка уксусной к-той U неполностью переходит в р-р. Реэкстракцию лучше всего выполнять 1 *M* р-ром NH_4HCO_3 (за один прием реэкстрагируется > 99,9% U); менее полно реэкстрагируют конц. аммиак и минер. к-ты. Cs^{137}, Sr^{85}, Eu^{152} из 1 *M* CH_3COOH экстрагиру-

ются менее чем на 0,001%, Ru^{106} экстрагируется на 11,5%, Zr^{95} на 27,9%, Nb^{95} на 11,1%. В. Лукьянов

9Д50. **Отделение индия от меди электролизом с ртутным катодом.** Цыб П. П., Саюн М. Г., Латхер К. Х. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 83—87.—Показана возможность отделения малых кол-в In от больших кол-в Cu электролитич. разложением амальгамы, содержащей Cu и In. Для этого предварительно проводят электролиз с Hg-катодом из р-ров, содержащих In и Cu; полноту выделения In контролируют с помощью радиоактивного изотопа In^{114}. По окончании электролиза амальгаму отделяют от электролита под током, помещают ее в электролизер, прибавляют 80 *мл* 1 н. H_2SO_4, и проводят разложение амальгамы при плотности тока 0—10 *ма/см²*. Потенциал анода при этом составляет от —0,26 до —0,22 *в*, и в процессе разложения амальгамы In изменяется мало (лишь после того, как на поверхности амальгамы In практически не остается, потенциал возрастает до значений, необходимых для окисления Cu). В этот момент амальгаму (под током) отделяют от электролита, и определяют кол-во In в р-ре. При этом In количественно в р-р не извлекается. Для выделения остающегося в амальгаме In амальгаму вновь помещают в электролизер, добавляют 80 *мл* 1 н. H_2SO_4, и проводят разложение амальгамы без приложения внешней э. д. с. при перемешивании и т-ре 80° в течение 1 часа; после этого р-р отделяют от амальгамы и определяют In. Н. Удальцова

9Д51. **Определение продуктов деления в дождевой воде и пыли. I. Ионообменное разделение стронция и цезия.** Цубота Х. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 9, 783—790 (японск.).—Обзор. Библ. 21 назв. А. Петренко

9Д52. **Отделение бериллия от алюминия и железа методом ионного обмена.** Гордеева М. Н., Просвиряков В. Д. «Уч. зап. ЛГУ», 1960, № 297, 5—9.—Разработан метод, основанный на различном сродстве разделяемых катионов к катиониту КУ-2 и избирательном извлечении Be. Наибольшей избирательностью по отношению к сорбированному смолой Be обладает 0,5 н. HCl, которая не десорбирует Al и Fe, но вымывает Ti. Метод рекомендуется для определения Be в силикатных породах (СП). Для выполнения анализа 1 *г* СП сплавляют с Na_2CO_3, плав выщелачивают HCl (1 : 4), отделяют кремневую к-ту и добавлением р-ра NH_4OH осаждают гидроокиси Al, Fe, Ti, Be и др. элементов. Осадок промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3, растворяют в возможно малом кол-ве конц. HCl и разбавляют до определенного объема водой. В аликвотной порции р-ра комплексонометрич. методом определяют Al и Fe, а другую пропускают со скоростью 0,5 *мл/мин* через колонку диам. 0,9 *см* и высотой 9 *см* (наполненную катионитом КУ-2), которую затем промывают 20—30 *мл* воды и пропускают 150—200 *мл* 0,5 н. HCl (со скоростью 1—2 *мл/мин*) для извлечения Be и Ti. В полученном фильтрате Be определяют фотометрич. методом при помощи бериллона. Al и Fe десорбируют пропусканием 20—25 *мл* 4 н. HCl. Метод позволяет отделять ⩽2 мг Be от значительно превосходящих кол-в Al и Fe. Однако для обеспечения полноты разделения общее кол-во поглощенных ионов в расчете на 1 *г* смолы не должно превышать 5—6 *мг*. Метод применен для определения Be в СП с его содержанием 0,02—0,075%. Н. Полянский

9Д53. **Разделение некоторых редкоземельных элементов методом распределительной хроматографии с обращенными фазами.** Siekierski S., Fidelis I. Separation of some rare earths by reversed-phase partition chromatography. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 1, 60—64 (англ.).—Разделение основано на поглощении анализируемой смеси редкоземельных элементов (РЗЭ) хроматографич. колонкой (ХК), заполненной кизельгуром (I) и содержащей трибутилфосфат (II) в качестве неподвижной фазы, и последующем элюировании РЗЭ конц. HNO_3. Фракцию I с размером зерен < 0,08 *мм* смешивают с водой, отбирают частицы, осевшие в течение 10 мин., отделяют их от воды, высушивают, обрабатывают в соответствии с ранее описанным методом (Howard G. A., Martin A. J. P. «Biochem. J.», 1950, 46, 523) дихлордиметилсиланом и заполняют ими ХК (диам. 0,3 *см*, длина 11 *см*). Затем вводят 0,18 *мл* II и продавливанием воды вытесняют воздух. Приготовленная указанным способом ХК имеет эффективность в 400 теоретич. тарелок. Перед использованием ХК промывают р-ром HNO_3, насыщенным II, и в верхнюю часть ХК вводят 0,05 *мл* анализируемого активного р-ра, после чего пропускают вымывающий р-р со скоростью 4 капли в мин. В качестве вымывающего р-ра для разделения смесей Ce + Nd + Pm применяют 15,8 *M* HNO_3; при этом кривые элюирования отдельных компонентов несколько перекрываются. Смеси Ce + Pm + Sm + Eu + Gd + Tb разделяют с помощью 15,1 *M* HNO_3 с некоторым перекрыванием кривых элюирования для Eu и Gd. Разделение Eu + Tb + Y осуществляют 11,5 *M* р-ром HNO_3. Метод использован для разделения радиоактивных изотопов без носителей, а также для фракционирования бóльших кол-в смесей (порядка 0,02 *мг*). Н. Полянский

9Д54. **Выделение германия методом ионного обмена.** Шостак Ф. Т., Виттих М. В., Шарова А. К., Чуфарова И. Г. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 8, 69—74.—Исследованы различные ионообменные смолы (ИС) (в том числе впервые синтезированные авторами) с целью выбора наиболее специфичных для Ge. Установлено, что сульфокатиониты (СК) практически не сорбируют Ge из сернокислых или солянокислых р-ров. Наибольшие кол-ва Ge (1,1 *мг/г* из сернокислого р-ра и 1,5 *мг/г* из солянокислого р-ра) в статич. условиях сорбирует бифункциональный катионит РОАС, содержащий OH- и COOH-группы. По мнению авторов, повышенная сорбция Ge в данном случае обусловливается образованием комплексных соединений. Введение 1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ на 100 *мл* р-ра соли Ge вызывает значительное повышение сорбируемости Ge на сульфокатионных КУ-1Г и КУ-21, содержащих SO_3H-, COOH- и OH-группы; емкость указанных катионитов по Ge составляет соответственно 3,3 и 4,9 *мг/г*. Новые селективные ИС синтезированы на основе новолачных смол, двух- и трехатомных фенолов и их производных, различных изомеров оксихинолина, таннина, фенилфлуорона и органич. соединений различной природы. Из синтезированных авторами ИС наибольшее кол-во Ge из 3—5%-ной H_2SO_4 сорбируют смолы 118-Ge (8,7 *мг/г*) и 122-Ge (8,7 *мг/г*). Для отделения Ge от других элементов рекомендуется, как наиболее селективная, ИС 105-Ge, которая из 3,5%-ной H_2SO_4 практически не поглощает Zn, As(3+) и As(5+). Н. Полянский

9Д55. **Ионообменное отделение германия.** Cabbell Thomas R., Orr Allen A., Hayes John R. Ion exchange separation of germanium. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 12, 1602—1603 (англ.).—Описан метод отделения Ge от примесей при помощи смешанной катионитово-анионитовой колонки с последующим фотометрич. определением Ge ранее описанным способом (РЖХим, 1957, № 11, 37981). Для заполнения колонки диам. 14 *мм* и длиной 50 *см* применяют смесь 7 *г* кальцита HCR в H-форме (степень поперечной связанности 8%, величина зерен 50—100 меш) с 3 *г* слабоосновного анионита Амберлит IR-45. Для каждого разделения берут свежую смесь смол. Ge не поглощается колонкой и нацело вымывается 300 *мл* воды. Для определения Ge в каменном угле пробу растирают до 100 меш, доводят до воздушно-сухого состояния и затем (0,3000 *г*) сплавляют с 0,15 *г* Na_2CO_3 вначале при 450°, а потом при 1000°. Плав растворяют в 6 *M* HCl, вводят (для оценки точности метода) 0,300 *мг* Ge

фильтруют, добавляют NaOH до pH 2 и пропускают через колонку. Колонку промывают водой в фильтрате, объединенном с промывной жидкостью, определяют Ge. Средняя квадратичная ошибка определения $\leqslant$ 1,1 отн.%. При таком отделении **Fe, Sn, Cr, Sb** и Mo, содержавшиеся в анализируемых образцах, не мешают определению Ge. Метод не обеспечивает отделение Ge от Ti и W.
Н. Полянский

9Д56. **Применение комплексона III для количественного разделения пятивалентного ванадия и трехвалентного хрома.** Шишков Д. А. Приложение на комплексон III за хроматографско разделяне на ванадий (V) и хром (III). «Химия и индустрия» (Бълг.), 1960, **32**, № 3, 69—71 (болг.; рез. русск., нем.).—Метод основан на образовании устойчивого анионного комплекса V(5+) с комплексоном III (**I**), избирательно поглощаемого анионитом ЭДЭ-10П (**II**) в Cl-форме и не поглощаемого катионитом КУ-2 (**III**) в Na-форме из р-ра с pH 3—5. Для выполнения разделения к анализируемому р-ру прибавляют I до его конц-ии в р-ре 0,5%, устанавливают pH ~4 и пропускают со скоростью 3 *мл/мин* через колонку диам. 10 *мм*, заполненную 10 *г* II или III с размером зерен 0,5—1 *мм* и предварительно промытую 0,5%-ным р-ром **I** с pH 4. Несорбируемый компонент вымывают пропусканием 50 *мл* 0,5%-ного I с pH 4. В случае применения **II** в фильтрате определяют V, в случае применения **III** — Cr. Метод с успехом использован для разделения смесей с отношением V : Cr от 10 000 : 1 до 1 : 10 000.
В. Полянский

9Д57. **Отделение урана от редкоземельных элементов.** Purushottam D. Separation of uranium and rare earths. «Current Sci.», 1960, **29**, № 8, 308—309 (англ.).—Для отделения U от редкоземельных элементов (РЗЭ) Се-группы р-р нитратов (~100 *мл*) пропускают со скоростью 3 *мл/мин* через колонку высотой 1 *см* и сечением 1 $см^2$, заполненную ионообменной смолой Амберлит IR-120 и предварительно промытую 100 *мл* 2%-ного р-ра NaCl, 200 *мл* 5%-ной HCl и 300 *мл* воды. Промыванием колонки 350 *мл* 1 н. HCl нацело вымывают U, а затем десорбируют РЗЭ с помощью 600 *мл* 1,68 н. HCl. При отношении РЗЭ : U = 12 : 1 часть РЗЭ проскакивает в первый фильтрат. Чтобы избежать проскока U вымывают 2 *л* 0,5 н. HCl. Затем десорбируют РЗЭ, пропуская 1,2 *л* 1,68 н. HCl.
Н. Полянский

9Д58. **Использование разложения ферроцианида в анализе. II. Открытие ртути с помощью ферроцианида в присутствии некоторых нитрозосоединений. III. Фотометрическое определение ультрамикроколичеств серебра. IV. Новая капельная реакция на золото.** Kralјić I. Dekompozicija heksacijanoferata (II) u analizi. II. Dokaz žive s heksacijanoferatom(II) uz neke nitrozospojeve. III. Photometrische Silberbestimmung im Ultramikrobereich. IV. New spot test for gold. «Croat. chem. acta», 1960, 32, № 2, 103—107 (сербо-хорв.; рез. англ.); «Mikrochim. acta», 1960, № 4, 586—591 (нем.; рез. англ., франц.); «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 6, 514—517 (англ.; рез. франц., нем.).—*II*. При открытии Hg, основанном на каталитич. действии Hg на разложение $Fe(CN)_6^{4-}$ в присутствии нитрозобензола, исследована возможность замены $C_6H_5NO_2$, неустойчивого в водн. р-рах, другими нитрозопроизводными. В результате изучения оптимальных условий р-ций и чувствительности открытия Hg установлено, что наиболее удобными реактивами — легко синтезируемыми и достаточно устойчивыми в водн. р-рах — являются *n*-нитрозодиметиланилин и *n*-нитрозодиэтиланилин. Однако чувствительность открытия Hg в этом случае понижается до 0,004 γ Hg в капле р-ра.
Резюме автора

III. Разработан метод определения ультрамикроколичеств Ag, основанный на каталитич. разложении $K_4[Fe(CN)_6]$ под действием Ag^+ (при 60° и pH 3,2) с последующим спектрофотометрированием при 522 *мμ* комплекса выделившегося Fe^{2+} с 2,2′-дипиридилом. К 5 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 0,5 *мл* 0,2%-ного р-ра 2,2′-дипиридила в ацетатной буферной смеси (pH 3,2) и 0,25 *мл* 1%-ного р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$, выдерживают 3 мин. в термостате при 60° (при комнатной т-ре р-ция протекает медленно, при т-ре > 80° изменяется окраска р-ра сравнения), быстро охлаждают до комнатной т-ры и спектрофотометрируют при 522 *мμ* в 0,5-*см* кюветах, используя в качестве р-ра сравнения р-р, обработанный аналогичным способом, но не содержащий Ag. При содержании Ag $2 \cdot 10^{-7}$—$2 \cdot 10^{-6}$ *моль/л* ошибка $\leqslant$ 8,2%.

IV. Предложена новая капельная р-ция для открытия Au, основанная на каталитич. разложении $K_4[Fe(CN)_6]$ под действием Au^{3+} в присутствии нитробензола. К капле 0,5%-ного р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$ прибавляют каплю р-ра смеси (1 : 4) ацетатного буферного р-ра (pH 5) и нитробензола и каплю анализируемого р-ра. Через некоторое время в присутствии Au появляется ярко-розовая или фиолетовая окраска (контрольная проба бесцветная или бледно-желтая). Р-цию проводят в затененном месте или при электрич. свете. Открываемый минимум 0,05 γ Au на 0,05 *мл*, предельное разбавление 1 : 1 000 000. Мешающее действие Fe^{3+}, Cu^{2+} и UO_2^{2+} устраняют прибавлением KJ. $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и CN^- значительно снижают чувствительность р-ции. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 23, 92027.
С. Зеличенок

9Д59. **Сравнение прямого комплексонометрического определения кальция и магния в присутствии алюминия, железа и титана методами Британской и Французской керамических ассоциаций.** Zalessky Z., Voinovitsch I. A. Vergleichung der Methoden BCRA und SFC der direkten komplexometrischen Bestimmung von Ca und Mg bei Anwesenheit von Al, Fe und Ti. «Keram. Z.», 1960, **12**, № 9, 491—493 (нем.).—Проведено сравнительное изучение комплексонометрич. методов определения Ca и Mg в присутствии Al, Fe и Ti, используемых Британской (1-й метод) и Французской (2-й метод) керамич. ассоциациями. По 1-му методу Ca титруют р-ром комплексона III (**I**) при pH 12 в присутствии триэтаноламина (**II**) и смеси мурексида и нафтолового зеленого B, а Mg — при pH 10 с *о*-крезолфталеинкомплексоном (**III**) в качестве индикатора. 2-й метод включает титрование Ca р-ром **I** при **pH** 12 с кальцеином в присутствии винной к-ты и титрование Mg при pH 10 в присутствии винной к-ты и **II** с применением эриохрома черного Т в качестве индикатора. По 1-му методу возможно определение Ca в присутствии 170 *мг* Al_2O_3, 50 *мг* Fe_2O_3 и 10 *мг* TiO_2 и Mg — в присутствии 170 *мг* Al_2O_3, 50 *мг* Fe_2O_3 и 30 *мг* TiO_2. По 2-му методу определению Ca не мешают 170 *мг* Al_2O_3, 10 *мг* Fe_2O_3 и 5 *мг* TiO_2, а определению Mg — 50 *мг* Al_2O_3, 10 *мг* Fe_2O_3 и 10 *мг* TiO_2. Отмечено, что переход окраски в конечной точке при титровании Ca с кальцеином более четкий, чем с применением смеси мурексида с нафтоловым зеленым B, в то же время конечная точка при определении Mg по 2-му методу устанавливается труднее, чем по 1-му. Поэтому при определении Ca и Mg в силикатах после удаления SiO_2 смесью H_2SO_4 и HF рекомендуется проводить определение Ca по 2-му, а Mg — по 1-му методам. Для определения Ca к 50 *мл* солянокислого р-ра прибавляют 10 *мл* 2%-ного р-ра винной к-ты, 10 *мл* 4 н. р-ра KOH, 100 *мг* смеси кальцеина с NaCl (1 : 100) и титруют 0,01 или 0,05 *M* р-ром **I** до перехода желто-зеленой окраски в розовую. Для определения Mg к такой же порции р-ра прибавляют 20 *мл* **II**, аммиачный буферный р-р с pH 10 до синего окрашивания лакмусовой бумаги и сверх этого еще 10 *мл* этого р-ра, вводят 10 капель 0,1%-ного р-ра **III** и титруют р-ром **I** до исчезновения фиолетовой окраски.
В. Типцова

9Д60. **Осадочная хроматография катионов на бумаге с применением оксихинолина. VII. Определение**

меди и железа по площади зон. Nagai Hideo, Kikuchi Takeshi. «Нихон катаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1271—1273, A88 (японск.; рез. англ.).—При изучении разделения Cu и Fe методом осадочной хроматографии на бумаге с применением оксихинолина установлена прямая зависимость между размером зоны и содержанием в ней металла. Точность определения Cu и Fe может быть несколько улучшена в результате замены *н*-C_4H_9OH, применяемого для хроматографирования, на *изо*-C_4H_9OH и регулированием pH анализируемого р-ра и проявителя. Сообщение VI см. РЖХим, 1959, № 10, 34577. Э. Усова

9Д61. **Внутренний электролиз при заданном потенциале. II. Определение серебра кулонометрическим внутренним электролизом при заданном потенциале. III. Определение висмута в присутствии свинца и кадмия кулонометрическим внутренним электролизом при заданном потенциале.** Niwa Ichihiko, Musha Soichiro. «Нихон катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1097—1102, 1102—1105, A78 (японск.; рез. англ.).—*II.* При определении Ag методом внутреннего электролиза анализируемый р-р помещают в катодное отделение ячейки, состоящей из двух сосудов, разделенных диафрагмой. В одном сосуде находится р-р $Bi(NO_3)_2$ и электрод — насыщ. амальгама Bi, в другом — Au-катод. При замыкании цепи Ag отлагается на катоде с выходом по току 100%. Для удаления растворенного O_2 через р-р пропускают ток N_2. Кол-во протекающего электричества определяют из графика «сила тока — время» планиметрически или при помощи включенного в цепь самописца — интегратора тока. Относит. ошибка определения 0,5—2 *мг* Ag составляет ±3%.

III. Очень малые кол-ва Bi определяют в присутствии больших кол-в Pb и Cd методом, аналогичным описанному выше. Bi выделяют на Cu-амальгамированном электроде из р-ра 0,01 *F* по HNO_3 и 0,1 *F* по KNO_3. Анодом является насыщ. амальгама свинца. Кол-во электричества регистрируют самописцем — интегратором тока. Метод позволяет определять 125—506 γ Bi с ошибкой ~3% в присутствии 10-кратного избытка Pb и Cd. При 400-кратном избытке Pb и Cd ошибка возрастает до 5%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 24, 81289. В. Миркин

9Д62. **Количественное определение бериллия, кремния и алюминия в растворах спектральным методом.** Таскаева Т. П., Парыгина Г. К. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 69—70.—Краткое сообщение об определении Be в р-рах при конц-иях 10^{-3}—10^{-1}%. Внутренний стандарт — Ba вводят в виде р-ра $Ba(NO_3)_2$. После сплавления пробы с Na_2CO_3 в течение часа при 900° и растворения плава с добавлением р-ра Mo определяют высокие конц-ии Al и Si в шлаках. Р-ры наносят на конец угольного электрода, пропитанного полистиролом. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока. Градуировочные графики в координатах ΔS, $\lg C$ строят по линиям (в А): Be 2348,6 — Ba 2347,7, Si 2881,5 — Mo 2871,5 и Al 3082 — Mo 3195,9. Ошибка анализа не более ±10%. Г. Кибисов

9Д63. **Определение низких концентраций алюминия и хрома.** Pittwell L. R. Determination of low concentrations of aluminium and chromium. «Analyst», 1960, 85, № 1016, 849—850 (англ.).—Небольшие кол-ва Al и Cr выделяют из образцов Mg, Ca и Th в виде гидроокисей путем соосаждения с La, который добавляют в качестве носителя. Осадок высушивают, прокаливают при 1000° и сжигают в дуге постоянного тока. Анализ производят по линиям Al 2568 — La 2855 и Cr 2835 — La 2855 А. Дополнительно к этой методике (РЖХим, 1959, № 4, 11470) сообщают подробности хим. выделения примесей. Для полного выделения La осаждение с помощью NH_4OH лучше производить не из азотнокислого р-ра, а из солянокислого в присутствии 30 *мл* конц. HCl. Миним. конц-ия Al, которая может быть определена в 10 *г* образца с 50 *мг* La, составляет $1 \cdot 10^{-5}$, для Cr — $5 \cdot 10^{-6}$%. Б. Львов

9Д64. **Спектрохимическое определение церия и лантана в облученном топливе.** Boyes C. W., Jr, Ramsay J. B., Phelps R. T. Spectrochemical analysis of 'fissium' for cerium and lanthanum. «Talanta», 1960, 6, 209—214 (англ.).—В связи с исследованием пирометаллургич. методов очистки плутонового топлива для реактора разработана методика спектрального определения La и Ce в сплаве Pu, содержащем в среднем 2,5% Fe, 0,7% Ce, 1,3% La, 0,7% Mo, 1,3% Ru, 0,8% Zr. Твердый образец растворяют в смеси HCl, HNO_3 или $HClO_4$ и к р-ру, содержащему 40—100 γ La и Ce, добавляют в качестве носителя 1 *мг* Eu. В присутствии $HClO_4$ Pu окисляют при нагревании до Pu^{6+} и добавлением HF осаждают Ce, La и Eu в виде фторидов. Конц-ия $HClO_4$ должна быть не менее 1—3 н. На торцах Cu-электродов высушивают по 0,025 *мл* р-ра. Спектры возбуждают в искровом разряде между Cu-электродами при емкости 0,0075 *μф*, самоиндукции 600 *μгн*, высокочастотном токе 4 *а* и аналитич. промежутке 2,5 *мм*. Пробу наносят на концы обоих электродов. Спектры фотографируют 30 сек. во II порядке 3,4-*м* дифракционным спектрографом фирмы Jarrell-Ash. Анализ производят по линиям La 4322,5, 4333,7 и 4186,6 А; линия сравнения — Eu 4237,5 А. Кол-ва La и Ce в интервале 40—200 γ определяют с ошибкой воспроизводимости 2-кратного определения, равной ~6%. Чувствительность обнаружения La в присутствии до 100 *мг* Pu равна 5 γ. Для Ce предел обнаружения равен 6 γ в отсутствие Pu и 10 γ — в присутствии 100 *мг* Pu. Результаты спектрального определения соответствуют данным колориметрич. анализа. За 8 час. делают анализ шести образцов. Б. Львов

9Д65. **Определение примеси калия в хлориде рубидия пламенно-фотометрическим методом.** Степин Б. Д., Плющев В. Е. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 5, 556—560 (рез. англ.).—Для определения K в хлориде рубидия использован спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрич. приставкой ФЭП-1. Определение производят по методу внутреннего стандарта путем сравнения интенсивностей линии K при 766,5 *mμ* и линии Rb при 780 *mμ*. В ацетилено-воздушное пламя вводят 4%-ный р-р анализируемой пробы и последовательно записывают при сканировании спектра линию K и линию Rb, ослабленную с помощью светофильтра НС-8. Чувствительность метода 0,002% K, средняя относительная ошибка ±6,6%. Н. Полуэктов

9Д66. **Применение пикролоновой кислоты для открытия следовых количеств меди с помощью электронного микроскопа.** Wisenberger E. Die Anwendung der Pikrolonsäure zum Nachweis von Kupferspuren mit dem Elektronenmikroskop. «Mikrochim. acta», 1960, № 5—6, 946—960 (нем.; рез. англ., франц.).—Предложен метод открытия ультрамикроколичеств Cu (≥5 $\cdot 10^{-11}$ *г*), основанный на фиксировании электронным микроскопом характерных игольчатых кристаллов пикролоната Cu (I), образующихся при взаимодействии электролитически выделенной металлич. Cu с р-ром пикролоновой к-ты. Электролизу подвергают 1 *μл* слабосернокислого р-ра $CuSO_4$, помещенного в ушко Pt-проволоки при плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ *а/см²* на специальной установке, позволяющей наблюдать за процессом электролиза. Оптимальными условиями получения кристаллов I характерной формы является нанесение при помощи ушка из Pt-проволоки на тщательно промытую водой поверхность выделенной Cu капли насыщ. р-ра пикролоновой к-ты, контактирующего с Cu в течение 30 сек. После промывания водой присутствие характерных кристаллов I устанавливают с помощью электронного микроскопа. В. Тищенко

9Д67. **Применение трития при радиометрическом титровании. Система медь — антраниловая кислота.** Aylward G. H., Garnett J. L., Hayes J. W., Law S. W. Tritium in radiometric titrations: the copper — anthranilic acid system. «Chemistry and Industry», 1960, № 20, 560—561 (англ.).—Сравнением результатов амперометрич. и радиометрич. титрования 10,0 *мг* Cu в ацетатной буферной смеси (pH 4,6) р-ром антраниловой к-ты, меченной тритием, показано, что точность обоих методов одинакова. Э. Чудинов

9Д68. **Применение металлохромных индикаторов в фотометрии. I. Спектрофотометрическое определение малых количеств меди при помощи аналогов глицинтимолового синего.** Koch M., Svoboda V., Körbl J. The application of metallochromic indicators in colorimetry. I. The spectrophotometric determination of minute amounts of copper with analogues of glycine thymol blue. «Talanta», 1960, 5, № 3-4, 141—146 (англ.; рез. нем., франц.).—Пять производных тимолового синего: пролин- (I), саркозин- (II), глицин- (III), метилаланин-(IV) и серинтимоловый синий (V) изучены в качестве фотометрич. реактива для Cu. I—V с Cu^{2+} в гексаметилентетрамино-солянокислой буферной среде образуют продукты, окрашенные от небесно-голубого до фиолетового или зеленого цвета (в зависимости от конц-ии Cu). Образование комплексов I—V с Cu^{2+} характеризуется батохромным смещением максимумов светопоглощения самих реактивов при ~450 *мμ* на ~150 *мμ*. Чувствительность р-ций I—V с Cu^{2+} (p*D*) составляет (в скобках указаны оптимальные значения pH) 7,6 (4,9), 7,6 (4,6), 7,6 (5,4), 7,4 (5,1) и 7,4 (6,0) соответственно. По высокой чувствительности цветной р-ции (мол. коэф. светопоглощения при 595 *мμ* равен 19600), малой зависимости светопоглощения от pH (в пределах 4,9—5,4), хорошей устойчивости окраски во времени (в течение нескольких дней), удовлетворительному подчинению закону Бера (до 25 γ в 25 *мл* р-ра при 595 *мμ*) и малой чувствительности к посторонним ионам (мешают лишь большие кол-ва Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Be^{2+} и UO_2^{2+}) среди изученных реактивов заметно выделяется I, который, по мнению авторов, является очень удобным реактивом для фотометрич. определения малых кол-в Cu, особенно в биологич. материалах. Ф. Судаков

9Д69. **Новый избирательный металлохромный реактив для открытия и комплексометрического определения кальция.** Close R. A., West T. S. A new selective metallochromic reagent for the detection and chelatometric determination of calcium. «Talanta», 1960, 5, № 3-4, 221—230 (англ.; рез. нем., франц.).—Изучены аналитич. свойства цикло-*трис*-7-(1-азо-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты) (кальцихрома) (I) — продукта самосочетания диазотированной Н-кислоты (8-окси-1-аминонафталин-3,6-дисульфокислоты). Водн. р-р I (0,5%-ный) имеет малиновую окраску при pH 2—8,5, фиолетовую — при pH 10—11,5, синюю — при pH 13 и темно-красную — в сильнощел. среде, что подтверждает предположение авторов о наличии трех ионизируемых атомов Н в молекуле I (окончательная структура молекулы I еще не выяснена). Из испытанных 37 катионов окрашенные продукты с I при различных pH дают только 9 катионов (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{+}, Cu^{2+}, La^{3+}, Mg^{2+}, V^{4+} и Zn^{2+}), а в сильнощел. среде (при pH 13) с I реагирует только Ca^{2+} с образованием красного продукта. Комплексообразование между I и Ca^{2+} характеризуется гипсохромным смещением максимума светопоглощения I (при 600 *мμ*) на ~80 *мμ*; по данным метода непрерывных изменений соотношение Ca^{2+} к остаткам Н-кислоты в молекуле образующегося комплекса соответствует 1 : 3. На основании полученных результатов разработан избирательный метод капельного открытия Ca^{2+} (открываемый минимум 0,25 γ при предельном разбавлении 1 : 1 000 000; допустимо присутствие по 8 ч. Ba, Sr, Cu, Zn, Cd и Mg на 1 ч. Ca при условии предварительной обработки пробы ацетоновым р-ром H_2S или тиоацетамида), а также методики комплексометрич. титрования Ca^{2+} в присутствии Ba^{2+} или Sr^{2+} (для повышения избирательности титрования в качестве титранта вместо комплексона III использована *транс*-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная к-та; при титровании Ca^{2+} в присутствии ⩽ 12-кратных кол-в Ba^{2+} получаются превосходные результаты, но титрование Ca^{2+} в присутствии Sr^{2+} дает менее точные результаты). Приведена методика синтеза I. Ф. Судаков

9Д70. **Фотометрическое определение стронция.** Palouš R., Mizera S. Colorimetrische bestimmung von strontium. «Analyt. chim. acta», 1961, **24**, № 1, 96—97 (нем.).—См. РЖХим, 1961, 6Д87.

9Д71. **Об определении металлического цинка в присутствии сульфидов свинца и цинка.** Христофоров Б. С., Артеменко А. Р., Битарова В. А. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 151—155.—Изучено влияние сульфидов Zn и Pb на определение металлич. Zn окислением его р-ром $Fe_2(SO_4)_3$ с последующим титрованием образовавшегося Fe^{2+} р-ром $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$. Установлено, что определению Zn не мешают ⩽ 4-кратные кол-ва сульфидов Pb и Zn (за исключением сульфидов, полученных осаждением из водн. р-ров). В. Звенигородская

9Д72. **Определение ферритного цинка в агломератах свинцового производства.** Христофоров Б. С., Строителева Г. П., Зиновьева Л. Д. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 143—150.—Установлено, что 15%-ный р-р H_2O_2 избирательно растворяет сульфид цинка в присутствии феррита. На этой основе разработана методика полярографич. определения форм Zn в агломерате. Для определения общего содержания Zn к 0,2 *г* агломерата в конич. колбе прибавляют 0,5 *г* NH_4F и 10—15 *мл* HCl, кипятят 5—10 мин., вводят 3—5 *мл* HNO_3, снова кипятят, прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до появления густых паров H_2SO_4. Стенки колбы обмывают водой, р-р выпаривают, прибавляют 30 *мл* воды, нагревают до кипения, по охлаждении прибавляют конц. NH_4OH до осаждения $Fe(OH)_3$ и сверх этого еще 10 *мл*, вводят 10 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3 и 1 *мл* 1%-ного р-ра клея, разбавляют водой до 100 *мл* и полярографируют. Для определения ZnO 0,2 *г* пробы нагревают в 100 *мл* аммиачного р-ра NH_4Cl, избегая кипячения и поддерживая объем р-ра постоянным прибавлением NH_4OH (1 : 1). Р-р отфильтровывают, остаток промывают 2%-ным р-ром NH_4Cl, фильтрат кипятят до исчезновения запаха NH_3 и определяют Zn полярографически, как описано выше. Для определения Zn силикатного остаток кипятят в 100 *мл* 30%-ной CH_3COOH и фильтруют. Остаток промывают 5—6 раз водой, подкисленной уксусной к-той, фильтрат упаривают до 10—15 *мл*, добавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до появления густых паров H_2SO_4 и определяют Zn полярографически. Для определения ZnS остаток, после обработки р-ром CH_3COOH, вместе с фильтром осторожно кипятят 30 мин. в 100 *мл* H_2O_2 (1 : 1), разбавляя по мере упаривания водой до 100 *мл*. Затем добавляют 50 *мл* горячей воды и фильтруют. Остаток промывают 5—6 раз горячей водой, фильтрат выпаривают досуха, добавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 20—30 *мл* воды, кипятят и далее определяют Zn, как описано выше. Для определения ферритного Zn остаток, после обработки р-ром H_2O_2, озоляют при 500°, кипятят с HCl и NH_4F (как при определении общего Zn), упаривают с 5—10 *мл* конц. HNO_3, прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают и далее анализируют, как описано выше. В. Звенигородская

9Д73. **Поведение моресенита при определении форм соединений цинка в рудах.** Христофоров Б. С. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 156—157.—В результате фазового ана-

лиза мореснетита — алюмосиликата цинка состава $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3ZnO \cdot 6H_2O^+ \cdot 3H_2O^-$ — установлено, что основная масса Zn ($\sim$78%) переходит в уксуснокислый р-р, т. е. определяется как Zn силикатный. Таким образом, при рациональном анализе руд и продуктов обогащения в уксуснокислой вытяжке определяются совместно цинк силикатный и алюмосиликатный.

В. Звенигородская

9Д74. **Капельная реакция для открытия кадмия в металлических покрытиях.** Sabo John G. Spot Test detection of cadmium in plating. «Chemits-Analyst», 1960, 49, № 3, 78 (англ.).—На поверхность образца наносят 1—2 капли насыщ. р-ра NH_4NO_3; через 45 сек. р-р сорбируют фильтровальной бумагой и обрабатывают 1 каплей 10%-ного р-ра Na_2S. В присутствии Cd немедленно появляется желтое пятно. Р-ция очень избирательна, если NH_4NO_3 реагирует с металлом не более 45 сек. В течение этого времени Be, Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Hg, Al, Sn, Sb и Bi не реагируют, а Zn, Mn и Pb лишь слабо реагируют с NH_4NO_3.

В. Звенигородская

9Д75. **Быстрое спектрофотометрическое определение алюминия в стали.** Radonič Vjera. Brzo fotometrijsko određivanje aluminija u čeliku. «Kemija u industriji», 1960, 9, № 5, 131—132 (сербо-хорв.).—Описан спектрофотометрич. метод определения Al в стали при помощи эриоцианина R. 0,2 *г* образца ($<$ 0,1% Al) растворяют в 10 *мл* 3 н. HNO_3, прибавляют небольшой избыток 2%-ного р-ра $KMnO_4$, нагревают 2—3 мин., прибавляют 10%-ный р-р KNO_2 до обесцвечивания анализируемого р-ра и сверх этого еще 2 капли, снова нагревают, охлаждают и разбавляют водой до 100 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра прибавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (для маскирования Fe^{3+}), вводят 2 *мл* 0,1%-ного р-ра эриоцианина R, через 1—2 мин. разбавляют до 25 *мл* буферным р-ром с pH 5,7 (274 *г* CH_3COONH_4, 109 *г* CH_3COONa и 6 *мл* CH_3COOH в 6 *л* р-ра) и еще через 2—3 мин. спектрофотометрируют при 535 *мμ*. Ошибка определения ±0,002%, продолжительность 20 мин.

Н. Туркевич

9Д76. **Радиометрическое определение алюминия в силлиманитовых рудах и продуктах обогащения с применением Fe^{55} и Co^{60}.** Дорош В. М. «Сб. научн. тр. Иркутский н.-и. ин-т редк. мет.», 1959, вып. 8, 38—42.—Разработан метод косвенного радиометрич. определения Al, основанный на соосаждении Fe^{55} и Co^{60} с гидроокисью или оксихинолинатом Al, вследствие чего устраняется необходимость колич. выделения этих осадков. Пробу (0,25 *г*) сплавляют с Na_2O_2 в Fe-тигле, плав выщелачивают водой, фильтруют и разбавляют до 250 *мл*. К 100 *мл* полученного р-ра прибавляют HCl до кислой р-ции по метиловому оранжевому, 5 *мл* р-ра содержащего Fe^{55} или Co^{60}, 30 *мл* 4%-ного р-ра оксихинолина, нагревают до кипения и вводят по каплям 50%-ный р-р CH_3COONH_4 (I) до появления неисчезающей мути. После кристаллизации осадка прибавляют еще 3—4 *мл* I, выдерживают на водяной бане 10 мин. и фильтруют в горячем состоянии. Осадок промывают сначала небольшим кол-вом горячей, а затем холодной воды до обесцвечивания промывных вод, сушат при 120—150°, отбирают порции по 50 *мг* и измеряют их активность. Содержание Al_2O_3 в процентах вычисляют по градуировочному графику. Метод применен для определения Al (6—60%) в силлиманитовых рудах и продуктах их обогащения.

Е. Симонов

9Д77. **Исследование влияния состава пробы на чувствительность и точность полуколичественного анализа порошков на индий.** Сандыбаев О. «Тр. Пржевальского пед. ин-та», 1957 (1958), вып. 5, 153—163.—Установлено, что состав пробы, в частности, наличие легко ионизируемых элементов, сильно влияет на интенсивность аналитич. линий In: добавка калия увеличивает интенсивность линий In, ослабляет фон и повышает чувствительность спектрального анализа. При полуколич. спектральном анализе руд на In без учета состава пробы можно допустить ошибку в оценке конц-ии на порядок и более.

Резюме автора

9Д78. **К микроопределению таллия.** Alimarin I. P., Krausz I. Beiträge zur Mikroanalytik des Thalliums. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 491—495 (нем.).—Разработан микрометод гравиметрич. и титриметрич. определения Tl^+, основанный на осаждении Tl^+ р-ром $[(C_6H_5)_4B]Na$ (I). При гравиметрич. определении Tl к 10 *мл* анализируемого р-ра (300 γ — 2 *мг* Tl) прибавляют 0,10 *г* CH_3COONa, 2 *мл* 5%-ного р-ра I, выдерживают р-р с осадком 15 мин. на водяной бане, охлаждают 30 мин. и фильтруют через фильтрующий фарфоровый микротитель. Осадок промывают холодной водой (2 *мл*), сушат при 120° в течение часа и взвешивают. В присутствии комплексона III определению не мешают большие кол-ва Zn и Cd. При титриметрич. определении 400 γ — 2 *мг* Tl осаждают 0,01 н. р-ром I (2 *мл*) и избыток последнего титруют 0,01 н. р-ром $AgNO_3$ в присутствии эозина. Можно также проводить непосредственное титрование известного кол-ва I анализируемым р-ром $TlNO_3$ с тем же индикатором.

В. Тищова

9Д79. **К химии таллия и мышьяка. Броматометрический метод определения таллия в присутствии мышьяка.** Schulek E., Pataki L. Beiträge zur Chemie des Thalliums und Arsens. Bromatometrisches Verfahren zur Bestimmung des Thalliums auch in Gegenwart von Arsen. «Mikrochim. acta», 1960, № 5—6, 713—720 (нем.; рез. англ., франц.).—Установлено, что Tl^+ при кипячении с конц. H_2SO_4 не меняет своей валентности, а Tl^{3+} за 1 час практически количественно восстанавливается до Tl^+ с выделением кислорода. Скорость восстановления падает пропорционально увеличению содержания воды в H_2SO_4, достигая очень незначительной величины в $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (в течение 2-час. кипячения восстанавливается только 0,6—0,9% Tl^{3+}). В присутствии Cl^- в кол-ве, эквивалентном содержанию Tl^{3+}, а также 3—5 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 восстановление в конц. H_2SO_4 заканчивается за 2—3 мин. As(5+) в этих условиях не восстанавливается, что позволяет проводить броматометрич. определение Tl в присутствии As. К анализируемому р-ру, содержащему Tl и As (получаемому, например, при растворении $TlAsS_2$), прибавляют 3 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, 5 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 4—5 мин. для восстановления Tl^{3+} до Tl^+ и окисления As(3+) до As(5+) и продолжают кипячение до удаления избытка H_2O_2. Затем разбавляют водой до 100 *мл*, к нагретому до 50—60° р-ру добавляют 1 *мл* 20%-ного р-ра HCl, 0,2 *г* KBr, 2 капли 0,1%-ного этанольного р-ра *n*-этоксихризоидина и титруют 0,1 н. р-ром $KBrO_3$ до исчезновения красной окраски. Определению не мешают Cu, Fe, Sn, Mg и Ag; V(5+) восстанавливается до V(4+), большой избыток которого затрудняет наблюдение конечной точки титрования из-за интенсивной голубой окраски.

В. Тищова

9Д80. **Определение скандия в растворах спектральным методом.** Протопопова Н. П. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 54—55.—Краткое изложение методики. Р-р вводят фульгуратором в разряд конденсированной искры. Спектры возбуждают генератором ИГ-2, работающим по сложной схеме при емкости 0,01 *μф*, самоиндукции 0,05 *мгн*, токе 1,6 а во вспомогательном и рабочем промежутках 2 *мм*. Спектры фотографируют на среднем спектрографе. Градуировочные графики в координатах ΔS, $\lg C$ строят по линиям Sc 3613,8 — La 3713,5 А. Чувствительность метода 0,005 *мг/мл*; квадратичная ошибка анализа ~7%. Влияние K, Na, Al, Ca, Fe не обнаружено.

Г. Кибисов

9Д81. **Аналитическая химия редкоземельных элементов. Простой хроматографический метод количественного анализа.** Brunisholz G., Quinche J.

Zur analytischen Chemie der Seltenen Erden. Einfaches chromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen. «Chimia», 1960, **14**, № 10, 343—352 (нем.).—Разработан метод, основанный на поглощении анализируемой смеси редкоземельных элементов (РЗЭ) капиллярной колонкой (КК), заполненной катионитом, разделении отдельных РЗЭ с помощью р-ра этилендиаминтетраацетата аммония (I) и измерении длины образовавшихся зон, освещенных УФ-светом. Нейтр. р-р, содерж щий ~0,3 ммоля РЗЭ и не содержащий комплексообразующих анионов, в том числе и CH_3-COO^-, просасывают через КК, верхняя расширенная часть которой заполнена 3-*см* слоем катионитом Дауэкс 50 WX2 (II) в NH_4-форме; капиллярная часть КК заполняется смесью II в H- и Cu-форме (1 : 1). Затем КК промывают водой и пропускают 0,04 *M* р-р I с pH 3—4,6 (pH устанавливают добавлением формиата или ацетата аммония) со скоростью 0,04 *мл/см²/мин*. Полученную хроматограмму освещают УФ-светом, измеряют длину каждой зоны и рассчитывают содержание каждого РЗЭ. Ошибка определения 1—2%. Определение малых примесей одного РЗЭ в другом выполняют на КК с длиной капиллярного слоя 50 *см*; в верхнюю расширенную часть КК вводят II в Cu- и H-форме (1 : 1) слоем 5 *см*. Термостатирование КК при 50—60° обеспечивает значительное ускорение анализа. Продолжительность анализа при комнатной т-ре 5—6 дней, при 50—60° — 1 сутки. Небольшие кол-ва Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Th^{4+} и Ni^{2+} не мешают. Мешающее влияние Zn, Cd, Mn и Co устраняют осаждением в виде оксалатов, Pb осаждают в виде PbS. Н. Полянский

9Д82. **Фотоколориметрический метод определения церия в сплавах на никелевой основе.** Мальцев В. Ф. Мазан А. К. В сб. «Произ-во труб». Вып 3. Харьков, 1960, 149—153.—Разработан фотометрич. метод определения Ce в сплавах на Ni-основе, состоящий в окислении Ce^{3+} р-ром $KMnO_4$ и измерении ослабления окраски последнего. Образец (1 *г*) растворяют в 30 *мл* кислотной смеси (1 ч. HNO_3, 1 ч. воды и 2 ч. HCl), вводят 5 *мл* конц. H_2SO_4 (если содержание Fe в сплаве < 1%, то прибавляют 1 *мл* р-ра, получаемого растворением 1 *г* чистого железа в 20 *мл* HNO_3 (1 : 1) и разбавлением до 100 *мл* водой) и нагревают до появления паров H_2SO_4. По охлаждении прибавляют 50 *мл* горячей воды и нагревают до растворения выпавших кристаллов. Р-р разбавляют до 200 *мл*, вводят 80—100 *мл* 50%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, кипятят 10—15 мин. до разрушения избытка $(NH_4)_2S_2O_8$, по охлаждении прибавляют избыток 25%-ного р-ра NH_4OH, отфильтровывают осадок гидроокисей, промывают его горячей водой и раств ряют в 50 *мл* горячей HCl (1 : 4). Полученный р-р охлаждают, вводят 125 *мл* 50%-ного р-ра CH_3COONa, 25 *мл* 4%-ного р-ра Na_2HPO_4, перемешивают и выдерживают ~12 час. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, растворяют на фильтре в 20 *мл* горячей 1 н. HCl, по охлаждении вводят 15 *мл* 17,2%-ного р-ра пирофосфата K, 2 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$, разбавляют до 50 *мл* тем же р-ром пирофосфата K, перемешивают и фотометрируют в 20-*мм* кюветах с зеленым светофильтром. В качестве р-ра сравнения применяют р-р, полученный при такой же обработке сплава аналогичного состава, не содержащего Ce. Метод позволяет определять 0,01—0,1% Ce в Ni-сплавах, содержащих ≤ 4% Fe. А. Зозуля

9Д83. **Быстрое определение эрбия методом активации нейтронами с последующей γ-спектроскопией.** Okada Minoru. Rapid analysis of erbium by neutron activation followed by γ-ray spectrometry. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4744, 52 (англ.).—Разработан активационный метод определения Er в природных объектах путем измерения активности Er^{167m} ($T^{1/2}$ 2,5 сек., энергия γ-лучей 0,208 *Мэв*). 0,001—1,0 *г* пробы запаивают в полиэтиленовую ампулу, облучают в реакторе потоком $4 \cdot 10^{10}$ *нейтрон/см² сек*) в течение 3 сек., охлаждают 5 сек., измеряют активность на 256-канальном γ-спектрометре в течение 3 сек., повторно охлаждают 2 сек. и измеряют активность 3 сек. При определении 156 γ Er ошибка 9,9%. Э. Чудинов

9Д84. **Определение плутония с использованием бихромата калия, поставляемого из Национального Бюро Стандартов.** Pietri C. E., Baglio J. A. The determination of plutonium based on national bureau of standards potassium bichromate. «Talanta», 1960, 6, 159—166 (англ.).—Кратко описаны приборы и аналитич. оборудование лаборатории в Нью-Брунсвике (США). В лаборатории используются перчаточные боксы улучшенной конструкции для работ по приготовлению соединений, используемых в качестве стандартов, для разработки методов анализа Pu и определения примесей в последнем, а также для изучения химии Pu. Изучена возможность оксидиметрич. определения больших кол-в Pu потенциометрич. титрованием р-рами $K_2Cr_2O_7$, поставляемого из Национального Бюро Стандартов. Исследовано влияние на результаты определения применяемого восстановителя, конц-ии титранта, метода определения конечной точки, конц-ии к-ты в титруемом р-ре и присутствия кислорода воздуха. На основе проведенного исследования предложен следующий метод определения Pu. Образец металлич. плутония растворяют в 4 н. H_2SO_4, восстанавливают Pu^{4+} до Pu^{3+} пропусканием р-ра через редуктор, заполненный амальгамированным Zn, и титруют стандартным р-ром $K_2Cr_2O_7$ при размешивании, добавляя сразу почти все кол-во титранта из весовой бюретки и дотитровывая более разб. р-ром $K_2Cr_2O_7$, добавляемым из микробюретки. Конечную точку определяют с помощью двух поляризованных Au-электродов (последовательно соединяют батарею в 45 *в*, сопротивление 22 *Мом* и электроды, изготовленные из блестящей Au-фольги; расстояние между электродами 1 *см*), присоединяемых к ламповому вольтметру типа pH-индикатора Лидса и Нортропа (модель 7664). При указанной кислотности титруемого р-ра (~4 н. H_2SO_4) вблизи конечной точки наблюдается отчетливый скачок потенциала; при уменьшении кислотности получается плавный перегиб кривой титрования, не позволяющий надежно определить конечную точку. При анализе металлич. плутония (содержащего 70—141 *мг* Pu) ошибка ≤ 0,4%. Кратко обсуждены преимущества $K_2Cr_2O_7$ как первичного стандарта перед $Ce(SO_4)_2$ и биамперометрич. метода определения конечной точки по сравнению с обычным потенциометрич. методом. А. Зозуля

9Д85. **Колориметрическое определение германия в продуктах свинцового, цинкового и медного производств.** Милаев С. М. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 28—40.—Изучена р-ция Ge(4+) с фенилфлуороном (I). Установлено, что в состав образующегося комплексного соединения Ge и I входят в отношении 1 : 4. Максимум светопоглощения р-ров комплексного соединения находится при 500—510 *mμ*. Вследствие значительного светопоглощения I в области 500—510 *mμ* измерение оптич. плотности при фотометрич. определении Ge рекомендуется проводить при 520—530 *mμ*. Для полного связывания Ge в окрашенный комплекс достаточно вводить 5—6-кратный избыток I. Изменение конц-ии HCl в пределах 0,5—3 н. не влияет на оптич. плотность р-ров фенилфлуороната германия. Для отделения Ge от мешающих примесей его экстрагируют в CCl_4 (из р-ров 9 н. по HCl). Для определения Ge пробу (0,1 *г* при содержании Ge > 0,001% или 0,5 *г* при содержании Ge < 0,001%) сплавляют в Fe-тигле с 1—3 *г* Na_2O_2 при 550—600° в течение 3—5 мин. Плав выщелачивают водой, и по охлаждении р-ра прибавляют к нему конц. HCl до растворения выпавших гидроокисей и разбавляют водой до 100—150 *мл*. Затем, прибавляя р-р NH_4-OH до полного осаждения гидроокисей, нагревают до кипения, осадок отфильтровывают, промывают 4—5 раз

горячим 1%-ным р-ром NH_4Cl и растворяют в 20—30 *мл* конц. HCl. Нерастворившийся остаток отфильтровывают через вату и промывают 90—120 *мл* конц. HCl. К фильтрату в делительной воронке прибавляют 10 *мл* CCl_4 и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз слой CCl_4 помещают в другую делительную воронку и повторяют экстрагирование Ge еще раз 10 *мл* CCl_4. Объединенные экстракты промывают 2 раза (по 10 *мл*) 9 н. р-ром HCl, затем прибавляют 5 *мл* воды, встряхивают в течение 1 мин., водн. р-р отделяют и повторяют реэкстракцию Ge еще 2 раза. К полученному реэкстракту прибавляют 2,5 *мл* конц. HCl, 2,5 *мл* 1%-ного р-ра желатины, перемешивают, добавляют 2 *мл* 0,05%-ного р-ра I и разбавляют водой до 25 *мл*. Через 30 мин. измеряют оптич. плотность р-ра на фотометре Пульфриха или фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром. Определению Ge не мешают (присутствующие в пробе) следующие элементы (в *мг*): Ga 5, Sb^{3+} 200, Sn^{4+} 200, Mo 20, Ti, 25, Bi 10, As^{3+} 20, W 20, Zr 20, Fe^{3+} 1000. Н. Удальцова

9Д86. **Количественное спектральное определение германия в железных рудах.** Кока П. А., Чиркина З. А. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 35—36.—Высокая чувствительность определения Ge (0,0001%) достигается за счет его возгонки в начальный период горения дуги переменного тока. Для этого пробу смешивают с буферной смесью (1:1) из KJO_3 с 0,5% Bi и помещают в отверстие угольного электрода. Анализ производят по линиям Ge 2651,1 — Bi 2627,2 A по графикам в координатах ΔS, $\lg C$. В первую минуту горения дуги испаряется почти весь Ge и Bi и очень мало Fe. Г. Кибисов

9Д87. **Определение германия в кеках свинцового производства.** Палатбеков П. Н., Жеребенко А. В., Дуйсебаева Ж. А. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 53—54.—Ввиду сложности состава кеков и взаимного наложения спектров анализ производят по линиям Ge 2691,3 — Bi 2897,9 Å. Эталоны готовят для области конц-ий 0,001—0,04%. В пробы и эталоны вводят 0,5% Bi. Для снижения влияния фона и образования летучих соединений Ge в-ва смешивают с серой в отношении 1:1. Образующийся GeS_2 испаряется из канала угольного электрода за 30—40 сек. горения дуги. Испарение некоторых других элементов начинается позднее. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_1/I_2$, $\lg C$. Ошибка анализа ±10—12%. Г. Кибисов

9Д88. **О применении железа, восстановленного водородом, при полярографическом определении свинца.** Лысенко В. И., Яровой И. А. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 129—132.—Изучены причины возникновения ошибок при полярографич. определении Pb в руде, связанных с применением Fe, восстановленного водородом. Исследовано 4 образца порошков металлич. Fe: тонкораздробленный Ж-1, мелкозернистые РЖ-14856 и РЖ-14756 и крупнозернистый РЖ-2454. Установлено, что восстановительная способность Ж-1 > РЖ-2454 > РЖ-14856 > > РЖ-14756 (Ж-1 полностью восстанавливает Fe^{3+} за 10 мин., остальные образцы — за 80—120 мин.). При применении Ж-1 потерь Pb не происходит. Наибольшие потери (0,81—1,13%) наблюдаются при применении РЖ-14756, содержащего большие кол-ва Mn и Cr, что объясняется явлением цементации Pb марганцем и хромом, а не высокой активностью металлич. Fe. Предварительное измельчение образцов РЖ-2454 и РЖ-14856 способствует увеличению их активности (восстановление Fe^{3+} заканчивается за 8—10 мин.); заметных потерь Pb при этом не наблюдается. Г. Прохорова

9Д89. **Обнаружение и определение титана с хромотроповой кислотой.** Окач А. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 11, 285—286.—См. РЖХим, 1958, № 10, 32180.

9Д90. **Полярографическое определение титана в железном сурике.** Stabryn Jaroslav. Polarografické stanovení titanu v železité červeni. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 11, 584—585 (чешск.; рез. русск., англ.).—Для полярографич. определения Ti в железном сурике 2,5 *г* образца растворяют в 50 *мл* конц. HCl и 4 *мл* конц. HNO_3, р-р упаривают досуха, остаток смачивают 5 *мл* конц. HCl и снова упаривают досуха. К остатку прибавляют 10 *мл* конц. HCl и упаривают до сиропообразной консистенции. Fe^{3+}, мешающее полярографированию, экстрагируют эфиром (2 порциями по 80 *мл*). Эфирные слои отделяют и в каждом случае промывают 10 *мл* HCl (1:1), кислотные промывки присоединяют к водн. фазе и упаривают до ~15 *мл*. После разбавления до определенного объема отбирают две аликвотные порции р-ра в мерные колбы емк. 50 *мл*, в каждую из них вводят по 15 *мл* 6 *M* CH_3COONH_4 и 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины. В одну из колб вводят 5 *мл* солянокислого р-ра Ti(4+), содержащего 0,8010 *г/л* TiO_2, разбавляют водой до метки и полярографируют в интервале от —0,6 до —1,90 *в* (относительно насыщ. к. э.). В этих условиях потенциал полуволны Ti(4+) равен —1,12 *в*. Экстрагируемый р-р не должен содержать нитратов и сульфатов. Cu^{2+}, Mn(4+), V(5+) и Pb^{2+} не мешают определению. Н. Басаргин

9Д91. **Комплексометрическое титрование циркония с использованием 2-(4-сульфонафтилазо)-1,8-диокси-2'-нитрозо-нафталин-3,6-дисульфокислоты.** Datta Sachindra Kumar. Titrage complexométrique du zirconium utilisant l'acide(sulfo-4 napnaylazo)-2 dihydroxy-1,8 nitroso-2' naphthalène disulfonique-3,6. «Chim. analyt.», 1960, 42, № 11, 562—564 (франц.).—При определении Zr анализируемый р-р, содержащий $Zr(NO_3)_4$, разбавляют водой до 25 *мл*, прибавляют 0,01 н. NaOH или HCl до pH 2—2,4, вводят 1 *мл* 0,05%-ного р-ра 2-(4-сульфонафтилазо)-1,8-диокси-2'-нитрозо- нафталин-3,6-дисульфокислоты и титруют 0,02 *M* р-ром комплексона III до перехода красно-коричневой окраски в желтую. Изменение т-ры (20—35°) и уменьшение pH вблизи точки эквивалентности не влияют на результаты титрования. Определению мешают Fe^{3+}, Th^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{2+}, Al^{3+}, F^-, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$ и щел.-зем. элементы, а также большие кол-ва Cu и Ag. Fe^{3+} маскируют аскорбиновой кислотой. В. Иванов

9Д92. **Определение циркония в ниобиевых сплавах.** Черникhов Ю. А., Владимирова В. М. «Заводская лаборатория», 1960, 26, № 11, 1207—1208.—Установлено, что амперометрич. метод определения Zr, основанный на обратном титровании избытка комплексона III (I) р-ром Bi^{3+} при pH 2 (РЖХим, 1956, № 22, 71973) пригоден для определения Zr в присутствии 10—30-кратных кол-в Nb, а также для анализа систем Zr — Nb — W и Zr — Nb — Mo. На этой основе разработана методика определения ⩾2—3% Zr в сплавах без предварительного отделения Nb; при содержании Zr < 2% Nb отделяют сплавлением с K_2CO_3. Образец (~0,3 г при содержании Zr > 2%) растворяют при нагревании на песчаной бане в 20 *мл* HNO_3 (1:1) с добавкой HF, при растворении вводят 15 *мл* H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до получения влажных сульфатов, которые сплавляют с 2 *г* $KHSO_4$. Плав выщелачивают 20%-ным р-ром винной к-ты и разбавляют этим же р-ром до 50 мл. 5—10 *мл* полученного р-ра кипятят 1—2 мин. с 10 мл HCl (1:1), разбавляют водой до ~40 *мл* (при этом мутный р-р становится прозрачным), вводят 1 *г* CH_3COONH_4 и избыток 0,01 *M* р-ра I, нейтрализуют аммиаком по тропеолину OO (pH 2) и оттитровывают избыток I амперометрически 0,01 *M* р-ром Bi^{3+} по току восстановления Bi на капельном Hg-катоде при —0, (относительно насыщ. к. э.). При содержании Zr < образец (0,5—1,0 *г*) обжигают в муфеле до окис

сплавляют с 6-кратным кол-вом K_2CO_3 в течение 15—20 мин. при 900—1000°. Плав выщелачивают при нагревании водой (60—70 *мл*) и фильтруют через плотный фильтр с мацерированной бумагой. Остаток промывают 2—3 раза 2%-ным р-ром K_2CO_3, сплавляют с 1—2 *г* $K_2S_2O_7$, плав выщелачивают 10%-ным р-ром винной к-ты и далее анализируют как описано выше.

В. Иванов

9Д93. **Спектральное определение гафния и циркония в бинарных смесях их окислов.** Rajan K. S., Gupta J. Spectrographic estimation of hafnium and zirconium in their binary oxide mixtures. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 9, B341—B344 (англ.).—Для контроля процесса фракционного разделения Hf и Zr в бинарных смесях разработан метод спектрального определения отношения Hf/Zr и Zr/Hf. Образцы в виде окислов весом 5 *мг* помещают в канал графитового электрода глубиной 4,5 и диам. 1,5 *мм* и закрепляют каплей р-ра фенолформальдегида в ацетоне. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 4—4,5 *а*, аналитич. промежутке 4 *мм* и фотографируют большим призменным спектрографом Е-492 в течение 45 сек. после 10 сек. предварительного обжига. В качестве аналитических применяют, в зависимости от соотношения Hf/Zr, следующие линии (в А): Hf 2641,4 — Zr 2643,4; Hf 2606,3 — Zr 2643,4; Zr 2678,7 — Hf 2665,9; Zr 2700,1 — Hf 2706,7; Zr 2722,6 — Hf 2706,7. Эталоны готовят из смеси окислов в интервале отношения Hf/Zr 0,032 — 64% и Zr/Hf 0,1—90%. Градуировочные графики строят в координатах lg I_{Hf}/I_{Zr}, ΔS с учетом фона около линий. Воспроизводимость анализа характеризуется ошибкой 5—8%. При анализе цирконовых минералов 0,5 *г* образца сплавляют в течение 30 мин. с 5 *г* Na_2O_2. Сплав обрабатывают 50 *мл* HCl (1 : 1), выпаривают и дегидрируют кремний на песчаной бане. Остаток растворяют в разб. HCl и отфильтровывают. Гидроокиси Hf и Zr осаждают аммиаком и прокаливают при 750—800° до окислов.

Б. Львов

9Д94. **Спектральное определение гафния в окиси циркония методом «пропитывания».** Морита К. «Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts. Govt Industr. Res. Inst., Nagoya», 1960, 9, № 9, 442—447 (японск.; рез. англ.).—Описан метод спектрального определения Hf в ZrO_2 в пределах конц-ий 0,018—77,31%. Образцы в виде р-ра, подогретого до 80°, наносят на торец графитового электрода и подсушивают при 120° в течение 30 мин. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 10 *а* и фотографируют в течение 30—50 сек. 3,4-*м* дифракционным спектрографом фирмы IACO. Аналитич. линиями служат Hf 2820 — Zr 2665 и Hf 2641 — Zr 2665 А при конц-ии Hf < 1%; Hf 2683 — Zr 2754 и Hf 2898 — Zr 2833 А при конц-ии Hf от 1 до 20%; Hf 2822 — Zr 2700 и Hf 2683 — Zr 2700 А при конц-ии Hf $>$20%. Ошибка анализа $\pm$6—8% во всем интервале конц-ий.

Б. Львов

9Д95. **Спектрофотометрическое определение тория при помощи эриохрома черного Т. Этилендиаминтетрауксусная кислота и 2,2′,2″-нитрилотриэтанол как маскирующие реактивы.** Lott Peter F., Cheng K. L., Kwan Bennet C. H. Spectrophotometric determination of thorium with Eriochrome Black T. (ethylenedinitrilo)-tetraacetic acid and 2,2′,2″-nitrilotriethanol as masking agents. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 12, 1702—1704 (англ.).—Установлено, что Th^{4+} с эриохромом черным Т (I) образует красный комплекс состава 1 : 1 с максимумом светопоглощения при $\sim$540 *мμ* (максимум светопоглощения I находится при $\sim$620 *мμ*). Светопоглощение как I, так и его комплекса с Th постоянно при pH 8—10. Закон Бера не соблюдается во всем изученном интервале длин волн; колич. измерения удобно производить в области 650—700 *мμ*, где уменьшение светопоглощения I является колич. мерой конц-ии Th (светопоглощение комплекса в этой области спектра ничтожно мало). Мол. коэф. поглощения комплекса $\sim$35 000; чувствительность р-ции 0,004 *γ/см²* на 0,001 ед. оптич. плотности при 700 *мμ*. Как I, так и его комплекс с Th не экстрагируются обычными р-рителями. Многие другие катионы (щел., щел.-зем., редкоземельных, переходных и тяжелых металлов), также образующие окрашенные комплексы с I, надежно маскируются смесью комплексона III (II) и 2,2′2″-нитрилотриэтанола (III). Мешающее влияние Fe(3+) можно устранить экстрагированием эфиром или осаждением в виде сульфида. Для устранения возможного влияния Zr, V и Ti, образующих комплексы с I (хотя и медленно) даже в присутствии II и III, фотометрирование Th рекомендуется производить возможно быстро. В присутствии окислителей (напр., Ce(4+), V(5+) или U(6+), во избежание окисления I следует прибавлять к анализируемому р-ру $NH_2OH \cdot HCl$ или другие подобные восстановители. SO_4^{2-}, CH_3COO^-, NO_3^-, цитрат, нитрилотриуксусная к-та, а также небольшие кол-ва PO_4^{3-} и F^- не мешают. Для определения Th в присутствии посторонних ионов к 5 *мл* анализируемого р-ра ($\sim$0,0001 *M* Th) прибавляют 1 *мл* 0,1 *F* $NH_2OH \cdot HCl$, 1 *мл* маскирующего р-ра (37,2 *г* II + 25 *г* III в 1 *л*), 5 *мл* 0,001 *M* метанольного р-ра I и 3 *мл* аммиачной буферной смеси с pH 9,0—9,5, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 700 *мμ*, используя воду в качестве р-ра сравнения. Ошибка определения $\pm$2%.

Ф. Судаков

9Д96. **Колориметрическое определение тория с арсеназо III в ниобийсодержащих продуктах.** Владимирова В. М., Давидович Н. К. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 11, 1210—1212.—Установлено, что фотометрич. определению Th при помощи арсеназо III в среде 3 н. HCl в присутствии $H_2C_2O_4$ или $(NH_4)_2C_2O_4$ не мешают даже большие кол-ва Nb. Метод использован для определения 0,006—1,6% Th в хлоридах, гидроокиси и пятиокиси Nb, а также пирохлоре. При анализе хлоридов пробу растворяют при нагревании в 4%-ном р-ре $(NH_4)_2C_2O_4$ и разбавляют этим же р-ром до 50—100 *мл*. К 1—5 *мл* полученного р-ра прибавляют соответственно 19—15 *мл* 4%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ (общее кол-во этого р-ра должно составлять 20 *мл*), вводят 12,5 *мл* конц. HCl, 2 *мл* 0,1%-ного р-ра арсеназо III, разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют с красным светофильтром. При анализе гидроокиси и пятиокиси Nb 0,1—0,2 *г* пробы сплавляют с 2—3 *г* $K_2S_2O_7$ при 500—600° и плав выщелачивают 4%-ным $(NH_4)_2C_2O_4$. Пробу пирохлора (0,1 *г*) разлагают двукратным выпариванием с HF (5 и 10 *мл*), а затем с 10 и 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1). Остаток растворяют в 50 *мл* HCl (1 : 1), разбавляют водой до 100 *мл* и анализируют, как описано выше. При определении Th в бедных продуктах пробу (1—2 *г*) разлагают выпариванием с 10—15 *мл* HF. К остатку прибавляют 5 *мл* HF, 50—60 *мл* воды и 15—20 *мг* Ca (коллектор), выдерживают 2 час. и фильтруют. Осадок промывают 5%-ным р-ром HF, прокаливают, обрабатывают р-ром H_2SO_4 (для удаления F^-), остаток растворяют в HCl (1 : 1), разбавляют этим же р-ром до 50 *мл* и анализируют, как описано выше. По точности разработанный метод не уступает определению Th при помощи арсеназо I с предварительным выделением Th в виде фторида или оксалата.

В. Иванов

9Д97. **Спектрофотометрическое определение ванадия при помощи роданида.** Deshmukh G. S., Tatwawadi S. V. Determinazione colorimetrica del vanadio mediante tiocianato. «Ann. chimica», 1960, 50, № 3-4, 428—431 (итал.).—Разработан метод определения ванадатов, основанный на спектрофотометрировании при 575 *мμ* синей окраски, развивающейся при взаимодействии V(5+) с KSCN в кислой среде: KSCN + + $6H_3VO_4 + 4H_2O = KCN + 6V(OH)_4 + H_2SO_4$. К анализируемому р-ру ($<$25 *мг* H_3VO_4) прибавляют 1 *мл* $\sim$0,1 н. KSCN, разбавляют р-ром H_2SO_4 до 30 *мл* (конц-ия H_2SO_4 в р-ре должна составлять 1 *г-экв/л*),

нагревают до $\sim 80°$, охлаждают и спектрофотометрируют. Н. Туркевич

9Д98. К вопросу колориметрического определения тантала. Красильникова Л. Н. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 13—19.—Проверены фотометрич. методы определения Та в рудах, основанные на р-ции образования окрашенного комплекса Та с пирогаллолом или нерастворимого соединения Та с метилфлуороном. Установлено, что ни один из опробованных методов (при малом и большом содержании Та) не дает достаточно воспроизводимых результатов. Высказано предположение, что это объясняется колл. характером р-ров Та. Е. Богомильская

9Д99. Некоторые данные о выделении малых количеств ниобия и тантала. Дорош В. М. «Сб. научн. тр. Иркутский н.-и. ин-т редк. мет.», 1959, вып. 8, 29—32.—С помощью Nb^{95} установлено, что осаждение Nb таннином происходит неполно и не зависит от продолжительности выдерживания р-ра с осадком. Малые кол-ва Nb и Та могут быть количественно выделены соосаждением с MnO_2 в сернокислой среде при pH 1,4. После соосаждения Nb и Та можно определять колориметрич. методами. В. Иванов

9Д100. Спектрофотометрическое определение трехвалентного хрома при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. Boef G. Den, Jong W. J. de, Krijn G. C., Poppe H. Spectrophotometric determination of chromium (III) with EDTA. «Analyt. chim. acta», 1960, 23, № 6, 557—564 (англ.; рез. франц., нем.).—Изучены описанные ранее (R. Přibil and J. Klubalova «Collection Czechoslov. Chem. Communs», 1950, 15, 42) условия спектрофотометрич. определения Cr^{3+} при помощи комплексона III (I). Установлено, что определение можно проводить не только в кислой (при 390 и 545 *мμ*) и нейтральной (при 545 *мμ*), но и в щел. среде (при 590 *мμ*), причем закон Бера соблюдается при всех pH. Оптическая плотность (ОП) комплекса не зависит от pH в интервалах 3—6 и 9—11. Определению не мешают щел. и щел.-зем. металлы, металлы сероводородной группы (кроме Cu), Al, Mn, Zn, Cl^-, NO_3^-, CH_3COO^- и SO_4^{2-}. Мешают Cu, Fe, Co и Ni. Разработан метод отделения мешающих элементов (кроме Ni) в виде гидроокисей в аммиачной среде и при помощи тиоацетамида в кислой среде. Кроме того, разработан быстрый метод определения Cr^{3+} в присутствии Ni и других мешающих элементов, основанный на различной скорости образования комплексов Cr^{3+} и мешающих элементов с I при 95° и при комнатной т-ре. К пробе (0,5—7,5 *мг* Cr^{3+}) прибавляют 5%-ный р-р NH_4OH (до начала осаждения гидроокисей металлов), 3 *мл* 0,2 *M* р-ра I, нагревают 30 мин. при 95°, охлаждают, переносят в колбу, содержащую 10 *мл* ацетатного буферного р-ра (pH 3,5), разбавляют водой до 100 *мл* и спектрофотометрируют при 545 *мμ* в 4-*см* кюветах. Опыт повторяют при комнатной т-ре (т. е. измеряют ОП мешающих элементов), и по разности ОП определяют содержание хрома. Метод применим для определения Cr в хромо-никелевых сталях. С. Зеличенок

9Д101. К вопросу колориметрического определения вольфрама и молибдена. Красильникова Л. Н. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 20—27.—Разработан фотометрич. метод определения W и Mo в бедных рудах, включающий разложение пробы сплавлением со смесью NH_4F и NH_4NO_3, что значительно упрощает анализ (за счет исключения операции удаления SiO_2). W и Mo определяют в отдельных аликвотных порциях р-ра в виде их роданидных комплексов. В качестве восстановителя при определении W применяют $TiCl_3$, оптич. плотность измеряют с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М с фиолетовым светофильтром, применяя р-р смеси реактивов в качестве р-ра сравнения. W восстанавливают тиомочевиной в присутствии $CuSO_4$ и после прибавления NH_4SCN фотометрируют (фотоэлектроколориметр ФЭК-М с синим светофильтром, р-р сравнения — вода). Метод видоизменен также для определения больших содержаний W и Mo и рекомендуется для их определения в концентратах. В. Звенигородская

9Д102. Применение вторичного рентгеновского эмиссионного анализа для определения высокого содержания вольфрама в стали. Bělohlávek Otakar, Lažanský Josef. Zkušenosti s použitím sekundární rentgenové emisní analysy k stanovení vysokého obsahu wolframu v oceli. «Hutn. listy», 1960, 15, № 7, 546—548 (чешск.).—Для определения W в сталях отливают или вырезают при т-ре красного каления образец $30 \times 30 \times 10$ *мм*, нагревают его ~ 1 мин. при 900°, охлаждают в масле, повторяют обжиг и охлаждение и анализируют в аппаратуре Драгокоупила, которая состоит из спектрометра, источника высокого напряжения и измерительных электронных приборов. Первичные рентгеновские лучи подаются на поверхность образца, а затем линия W, выделенная с помощью кристалла LiF, снимается Г.— М.-счетчиком, причем время регистрации определяется с точностью до 0,01 сек. Одновременно анализируют стандартные пробы с известным кол-вом W. Продолжительность анализа < 20 мин. Ошибка определения от $\pm 1,5$ до $\pm 2,5\%$ при содержании в образце 10% W. Н. Туркевич

9Д103. Быстрое открытие следовых количеств урана в присутствии железа и меди. Majchrzak K. Rapid detection of uranium traces in the presence of iron and copper. Inst. badań jądrow. PAN», 1960, № 179/IV, 3 pp. (англ.; рез. польск., русск.).—Разработан метод открытия U в присутствии Fe и Cu, основанный на сорбировании сульфатного комплекса уранила сильноосновным анионитом и последующем окрашивании смолы обработкой р-ром $K_4Fe(CN)_6$; при pH < 1 сорбция Fe смолой минимальна, и Fe не мешает открытию U. 5 *мл* сернокислого анализируемого р-ра размешивают в течение 3—5 мин. с 0,2—0,3 *г* анионита Дауэкс 1-X7,5 с размером зерен $< 0,3$ *мм*; затем смолу отфильтровывают, промывают 4—6 раз водой (в отсутствие Fe^{3+} и Cu^{2+} операцию промывания можно опустить) и прямо на фильтре обрабатывают 5 *мл* насыщ. р-ра $K_4Fe(CN)_6$. Окрашивание смолы в бурый цвет свидетельствует о присутствии U. Чувствительность открытия U в отсутствие Fe составляет 1 γ/*мл*, а в присутствии Fe она снижается до 2—2,5 γ/*мл*. Продолжительность открытия 5—7 мин. Ф. Судаков

9Д104. Ферриметрическое определение четырехвалентного урана с использованием родамина 6G в качестве флуоресцентного индикатора. Sagi Seetaramaraju, Rao G. Gopala. Ferrimetric determination of uranium using Rhodamine 6G as fluorescent indicator. «Talanta», 1960, 5, № 3-4, 154—161 (англ.; рез. нем., франц.).—Разработан метод определения U^{4+} титрованием 0,05 н. р-ром $FeCl_3$ в среде 2—3 н. HCl при 98—100° (при комнатной т-ре р-ция U^{4+} с Fe^{3+} протекает медленно) с использованием в качестве индикатора родамина 6G (I) (2,0 *мл* 0,05%-ного р-ра I на каждые 30 *мл* титруемого р-ра). Желто-зеленая флуоресценция I, возникающая при облучении титруемого р-ра УФ-лучами, гасится в присутствии небольшого избытка Fe^{3+} (индикаторная поправка 0,04 *мл* 0,05 н. р-ра $FeCl_3$). Ошибка определения $\sim 0,4\%$. Определению не мешают Zn (1—5 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) и Cr^{3+} ($\leqslant 0,02$—0,2 *г* хромовых квасцов). V и Mo должны отсутствовать. Разработанный метод определения U удобнее фотометрич. титрования и титрования с использованием в качестве индикатора KSCN. В. Иванов

9Д105. Полярография урана. Сообщение IV. Определение урана в неводной среде гексона. Сообщение V. Определение урана в неводной среде трибутилфосфат — керосин. Мурата Т. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 9, 1404—1411, A 96 (японск.; рез. англ.).—*IV*. Установлено, что UO_2^{2+} в р-ре, содержа-

щем 20% гексона, 80% C_2H_5OH и 0,2 *моль/л* $LiClO_4$, образует волну с $E_{1/2}$ = —0,27 *в* (относительно насыщ. к. э.), соответствующую 1-электронному восстановлению, пригодную для аналитич. целей. Высота волны пропорциональна конц-ии UO_2^{2+} в интервале $1 \cdot 10^{-4}$—$8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Метод применен для быстрого определения U в гексоне.

V. Изучено полярографич. поведение UO_2^{2+} в неводн. среде, содержащей трибутилфосфат, керосин и спирт (C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH или *изо*-$C_5H_{11}OH$). В этих условиях U образует четкую волну с $E_{1/2}$ = —0,25 *в*. Волна UO_2^{2+}, образующаяся в р-ре, содержащем 20—40% трибутилфосфата, 10—20% керосина, 40—70% C_2H_5OH, 0,01% Tween-80 и 0,2 *моль/л* $LiClO_4$, пригодна для аналитич. целей. Высота волны пропорциональна конц-ии UO_2^{2+} в интервале $1 \cdot 10^{-3}$—$6 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Метод пригоден для серийных определений U. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 7Д104. Г. Прохорова

9Д106. **К флуорометрическому определению урана.** Schönfeld T., ElGarhy M., Friedmann Christina, Veselsky J. Ausführung und Probleme der fluorimetrischen Uranbestimmung. «Mikrochim. acta», 1960, № 5—6, 883—897 (нем.; рез. англ., франц.).—Критически рассмотрены методы флуорометрич. определения U в золах, горных породах и вытяжках каменноугольных зол. Обсуждаются методика работы, подготовка пробы, приготовление и величина перлов, воспроизводимость и чувствительность измерения флуоресценции, влияние добавок и посторонних ионов на интенсивность флуоресценции. Разработана методика определения и концентрирования очень малых кол-в U ($\leqslant 10^{-9}$ *г*) экстрагированием его этилацетатом с последующим испарением р-рителя или высаливанием U посредством $Al(NO_3)_3$. В. Иванов

9Д107. **Определение марганца и двуокиси марганца. Часть I. Своеобразное поведение графитового стержня с двуокисью марганца на его поверхности. Часть II. Простой и быстрый титриметрический метод определения марганца и его применение к анализу железа, стали, и двуокиси марганца. Часть III. Усовершенствование метода определения двуокиси марганца.** Analysis of manganese and manganese dioxide. Part I. Kozawa Akiya. An interesting behavior of graphite rod with manganese dioxide on its surface. Part 2. Kozawa Akiya, Sasaki Kumazo. A simple and rapid volumetric method for determination of manganese and its application to iron and steel analysis and manganese analysis in MnO_2. Part 3. Kozawa Akiya. Improvements in the analytical method of MnO_2. «Mem. Fac. Engng, Nagoya Univ.», 1959, 11, № 1-2, 229—235; 236—242; 243—247 (англ.).—*I*. Установлено, что графитовые стержни, применяемые для электролитич. выделения MnO_2, благодаря своей пористой структуре способны удерживать некоторые кол-ва электролита, в р-ре которого их выдерживают (KOH, NH_4Cl или $NH_4Cl + NH_4OH$). Это, по мнению автора, при последующем погружении стержней в р-р H_2SO_4, приводит к появлению местного гальванич. элемента, катодом которого является MnO_2 в р-ре H_2SO_4, а анодом — внутренняя поверхность пор графита в р-ре сорбированного щел. электролита. За счет работы этого элемента происходит частичное восстановление Mn(4+) до низших валентностей (на катоде) и выделение газа (на аноде) с преимущественным содержанием O_2 (из р-ра KOH) или N_2 (из р-ра NH_4Cl или $NH_4Cl + NH_4OH$). Для определения *x* в MnO_x, выделившемся на графите при обычных условиях (90°, 25 *ма*, 30 мин.), последний выдерживают 15 час. в р-ре определенного электролита, промывают водой, затем помещают в р-р, содержащий 10 *мл* 1 н. $FeSO_4$ в 3,6 н. H_2SO_4, и растворяют MnO_2 при комнатной т-ре или 80—90°. Избыток $FeSO_4$ титруют 0,25 н. р-ром $KMnO_4$, после чего прибавляют H_2SO_4 до конц-ии 4 *г-экв/л*, $HgSO_4$ (для связывания Cl^-) и ~1 *г* $NaBiO_3$, избыток которого удаляют фильтрованием. К фильтрату добавляют определенное кол-во р-ра $FeSO_4$, избыток которого титруют р-ром $KMnO_4$. Таким образом было найдено *x* < 2, что явилось экспериментальным доказательством предложенного механизма поведения графитовых стержней с MnO_2.

II. Усовершенствован висмутатный метод определения Mn^{2+} за счет замены трудоемкого процесса отфильтровывания избытка непрореагировавшего $NaBiO_3$ каталитич. разложением его в присутствии Ag^+. Установлена зависимость скорости разложения от конц-ии Ag^+, H_2SO_4 и времени. Для определения Mn^{2+} к анализируемому р-ру (3—20 *мг* Mn) прибавляют такое кол-во воды и H_2SO_4 чтобы объем р-ра был ~90 *мл*, а кислотность 4 н., нагревают до 30—40°, вводят 0,5 ± 0,05 *г* $NaBiO_3$ и встряхивают 4—5 сек. Через 30—60 сек. прибавляют 2 *мл* насыщ. р-ра Ag_2SO_4, разбавляют водой до 100 *мл*, закрывают пробкой и переворачивают колбу 5 раз, после чего, открыв пробку, выдерживают 10—30 мин. К 50 *мл* р-ра прибавляют известное кол-во р-ра $FeSO_4$ и оттитровывают его избыток 0,05 н. р-ром $KMnO_4$. Метод применен к определению Mn в железе и стали. При анализе чугуна во избежание получения заниженных результатов из-за окисления C, последний после растворения образца удаляют фильтрованием. Аналогично определяют Mn в MnO_2. Метод не очень точен, но легко выполним. Продолжительность одного анализа ~18 мин.

III. Установлено, что продолжительность растворения MnO_2 в р-ре восстанавливающего реактива значительно сокращается при перемешивании. Определение действительного содержания кислорода в MnO_2 проводят путем введения известного кол-ва $FeSO_4$, избыток которого оттитровывают р-ром $KMnO_4$. В полученном р-ре общее содержание Mn^{2+} определяют потенциометрич. титрованием р-ром $KMnO_4$ при pH 6—7 в присутствии пирофосфата натрия. Показано, что в присутствии больших кол-в Fe^{3+} небольшая часть Mn^{2+} может окисляться до Mn^{3+} кислородом воздуха при местном повышении pH в процессе нейтр-ции р-ром KOH. Поэтому во избежание получения заниженных результатов нейтр-цию р-ра рекомендуется проводить только р-ром $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ или сначала р-ром KOH, а затем пирофосфатом. К анализируемому образцу (~200 *мг*) прибавляют 25 *мл* 0,25 *M* $FeSO_4$ в 3,6 н. р-ре H_2SO_4, перемешивают магнитной мешалкой до растворения и титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Затем нейтрализуют до pH 6—7 с помощью $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ и титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. При определении MnO_2 в р-рах, содержащих NH_4Cl, вводят 1 *г* $HgSO_4$. Ошибка определения O и Mn в MnO_2 ⩽0,3%. В. Тищова

9Д108. **Микрохимический анализ. VI. Ультрамикрогравиметрическое определение технеция и рения.** Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L. Chemical analysis on the microgram scale. VI. The ultramicrogravimetric determination of technetium and rhenium. «Mikrochim. acta», 1960, № 5—6, 721—728 (англ.; рез. нем., франц.).—Описан метод определения Tc и Re, основанный на осаждении их и взвешивании в виде $[(C_6H_5)_4As]TcO_4$ и $[(C_6H_5)_4As]ReO_4$ с применением особой конструкции ультрамикровесов с точностью ±0,08 γ. Для определения Tc анализируемый р-р (содержащий 2 γ Tc) помещают во взвешенный конусовидный капилляр, прибавляют 20%-ный р-р Na_2CO_3 до pH 8—10 и 4 *M* р-р NaCl до его конц-ии 0,25 *моль/л*, перемешивают и нагревают 5 мин. при 70°. Затем прибавляют $0,8 \cdot 10^{-3}$ *мл* 1%-ного р-ра $(C_6H_5)_4AsCl$, выдерживают 2 часа и центрифугируют 5 мин. Центрифугат удаляют, осадок промывают 3 раза погружением капилляра в ледяную воду, высушивают (5 мин. при 100° и 20 мин. при 110°) и взвешивают. Re определяют аналогично, но без добавления Na_2CO_3; т-ра высушивания в этом случае равна 126°. Предложен также

метод отделения Tc и Re от других элементов, осаждающихся р-ром $(C_6H_5)_4AsCl$ и друг от друга, включающий соосаждение Tc с $Fe(OH)_3$ после предварительного восстановления его в 9 н. р-ре HCl при 40-мин. нагревании (80°); Re в этих условиях в виде ReO_4^- остается в р-ре. Для выделения Tc осадок $Fe(OH)_3$ промывают р-ром сульфата гидразина и растворяют в миним. кол-ве разб. H_2SO_4, прибавляют $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ *мл* 6%-ного р-ра H_2O_2 и повторяют осаждение Fe конц. р-ром NH_4OH; Tc при этом переходит в р-р. Сообщение V см. РЖХим, 1958, № 8, 24699.

В. Типцова

9Д109. **Открытие железа концентрированием его на малой реакционной поверхности.** Hahn F. L. Eisenprobe durch automatische Anreicherung an einer kleinen Reagensfläche. «Mikrochim. acta», 1960, № 5-6, 675—677 (нем.; рез. англ., франц.).—Описан метод открытия микроколичеств Fe, основанный на появлении синего пятна на полоске бумаги с нанесенным на нее $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ после погружения ее в эфирный слой, содержащий извлеченное из анализируемого р-ра Fe в виде роданидного комплекса. Для очистки NH_4SCN от примеси Fe 25 *г* его прибавляют к 80 *мл* эквимолярной смеси янтарной к-ты и ее однозамещенной Na-соли с pH 4,2, добавляют 0,4 *г* $K_4Fe(CN)_6$, разбавляют водой до 100 *мл* и вводят 0,5 *г* $ZnSO_4$. Осадок отстаивают и отфильтровывают через плотный фильтр. Для открытия Fe в воде к 60 *мл* анализируемой воды прибавляют 10 *мл* очищ. р-ра NH_4SCN и экстрагируют Fe 30 *мл* эфира, после чего закрывают колбу пробкой, погружая в слой эфира полоску бумаги длиной 0,5—1 *см*, на которую наносят сначала одну каплю 1%-ного р-ра $K_4Fe(CN)_6$, а затем одну каплю 1%-ного р-ра $ZnSO_4$. При содержании 3,6 γ Fe через 0,5—1 час появляется синее пятно, при 1,8 γ оно отсутствует.

В. Типцова

9Д110. **Аналитическое применение 3-ацетил-4-оксикумарина. II. Спектрофотометрическое определение двухвалентного железа.** Bhat A. N., Jain B. D. Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. II. Spectrophotometric determination of iron II. «Talanta», 1960, 5, № 3—4, 271—275 (англ.; рез. нем., франц.).—Установлено, что 3-ацетил-4-оксикумарин (I) с Fe^{2+} образует оранжево-красный комплекс, растворимый в 50%-ном (по объему) этаноле и пригодный для фотометрич. определения Fe. Этот комплекс, состав которого выражается мол. соотношением $Fe : I = 1 : 3$, имеет максимум светопоглощения при 400 *mμ*. Окраска комплекса устойчива при pH 2,8—4,3 в течение $\leqslant 1$ недели в интервале т-р 5—40°; закон Бера соблюдается для конц-ий Fe 1,3—5,5 ч. на 1 млн. (при 400 *mμ*). При определении Fe мол. соотношение I : Fe в реакционной среде должно быть > 8-кратным (0,02 *M* этанольный р-р I). Определению Fe^{2+} посредством I мешают Cu^{2+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} и цитрат (даже в небольших кол-вах); допустимо присутствие (в ч. на 1 млн.) тартрата (<200), оксалата (<10), Ni^{2+} (<5,8), Pb^{2+} (<115), Mn^{2+} (<15), Mg^{2+} (<125) и Be^{2+} (<4,5), а также очень больших кол-в Cl^-, Br^-, J^- SCN^-, Na^+ и K^+. Пред. сообщение РЖХим, 1961, 5 Д42.

Ф. С.

9Д111. **Сравнение различных методов определения свободного железа в почвах.** Asami Teruo, Kumada Kyoichi. Comparison of several methods for determining free iron in soils. «Soil and Plant Food», 1960, 5, № 4, 179—183 (англ.).—Проведено сравнительное изучение 5 методов определения свободного Fe в истощенных почвах. Найдено, что наиболее пригодным является метод с использованием $Na_2S_2O_4$ и комплексона III (РЖХим, 1961, 8Г93), при котором не требуется разложения органич. в-в и повторной обработки пробы. Метод быстро выполним и не зависит от кол-ва взятой пробы почвы (в пределах 0,5—2,0 *г*). Описан метод фотометрич. определения Fe в почвенных экстрактах. К 2 *мл* пробы прибавляют р-р комплексообразующих в-в (или 0,02 *M* р-р комплексона III или р-р, полученный смешением р-ров, 4,15 *г* $K_2C_2O_4$ в 40 *мл* воды с р-ром 0,95 *г* $H_2C_2O_4$ в 10 *мл* воды, или 0,3 *M* р-р цитрата Na), перемешивают, вводят 1 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 2 *мл* 0,1%-ного *о*-фенантролина, 1,5 *мл* ацетатной буферной смеси или р-ра CH_3COONa, разбавляют водой до 25 *мл* и измеряют светопоглощение при 508 *mμ* через 30 мин., а затем через 24 часа. Установлено, что определение Fe можно проводить, не прибегая к разрушению внутрикомплексных соединений.

Е. Кондратьев

9Д112. **Определение окислов железа в железных рудах с высоким содержанием серы путем предварительной обработки проб метанольным раствором брома. I. Поведение сернистых соединений железа в метанольном растворе брома. II. Определение отношения 2Fe(2+)/Fe(3+) в железных рудах с высоким содержанием серы.** Окура И. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 10, 845—848; 849—852 (японск.; рез. англ.).—*I*. Отмечено, что при растворении проб Fe-руд, содержащих большие кол-ва S, в обычном р-рителе (HCl) в атмосфере индифферентного газа, результаты последующего определения FeO и Fe_2O_3 получаются ненадежными вследствие мешающего влияния сернистых соединений. Более эффективной предварительной обработкой Fe-руд оказалась обработка метанольным р-ром брома (МРБ), ранее примененная автором для выделения нитрида Al из сталей (РЖХим, 1960, № 17, 69237, 69238). В результате эксперим. исследования, проведенного с целью получения сведений относительно поведения индивидуальных S-содержащих компонентов Fe-руд (сульфидов, сульфатов) в МРБ, установлено, что сульфиды Fe легко и количественно растворяются в холодном 10%-ном р-ре МРБ, тогда как $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ извлекаются не всегда количественно. В этих же условиях обработки Fe-руд посредством МРБ FeO (наряду с Fe_2O_3 и металлич. Fe) остается нетронутой в твердом остатке.

II. На основании результатов, описанных выше, разработана методика определения FeO и Fe_2O_3 в Fe-рудах с высоким содержанием S. 0,2—0,5 *г* руды (150 меш) размешивают в течение 1 часа при комнатной т-ре (< 25°) в 20 *мл* метанола, содержащего 2 *мл* брома, и р-р фильтруют через фильтрующий тигель Гуча. Нерастворимый остаток тщательно промывают сначала метанолом, а затем водой и обрабатывают 40 *мл* HCl (1 : 1) в течение 40 мин. при непрерывном пропускании CO_2; в полученном р-ре определяют Fe(2+) перманганатометрич. титрованием. Затем оттитрованный р-р выпаривают почти досуха и обрабатывают 20 *мл* HCl (1 : 1); в полученном р-ре, после обработки его р-рами $SnCl_2$, $HgCl_2$ и $MnSO_4$, определяют перманганатометрически общее содержание Fe. По разности между общим содержанием Fe и содержанием Fe(2+) находят содержание Fe_2O_3. Найденное по описанной методике отношение 2Fe(2+)/Fe(3+) в Fe-рудах оказалось равным единице.

Резюме автора

9Д113. **Быстрый гравиметрический метод полумикроопределения кобальта в комплексных соединениях посредством разложения перекисью водорода в щелочной среде.** Bogdan El., Motaş M., Giurgiu D. O metodă gravimetrică rapidă semimicro de dozare a cobaltului din combinaţiile complexe, prin dezagregare cu H_2O_2 în mediu alcalin. «Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi. Chim.», 1959, 10, № 2, 195—19[illegible] (рум.; рез. русск., франц.).—Метод основан на разложении комплексных солей Co ($Na_3[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$, $[Co(NH_3)_5]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ или $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$) 45%-ной H_2O_2 в щел. среде с последующим взвешиванием выделившегося кристаллич. осадка Co_2O_3. В спец. микрососуд (из двух трубок, разделенных пористой пластинкой) вносят пробу анализируемого в-ва (0,02—0,4 *г*), сверху помещают 1—2 *мл* NaOH

(80—100%-ной) и затем, по каплям с большими интервалами, прибавляют $\sim$1 *мл* горячей 45%-ной H_2O_2 (р-ция очень бурная). Выделившийся осадок Co_2O_3 в том же сосуде отфильтровывают, промывают 4—5 раз теплой водой, высушивают при 105° и взвешивают. Результаты гравиметрич. метода хорошо согласуются с данными фотометрич. определения Co^{2+} в осадке Co_2O_3 с использованием Na-соли α-нитрозо-β-нафтолсульфокислоты. Метод пригоден также для определения Co в минер. солях. 45%-ную H_2O_2 получают упариванием 30%-ной H_2O_2 на водяной бане при 65° в течение 30—40 мин. Б. Маноле

9Д114. **Новые окислительно-восстановительные системы. Сообщение III. Косвенное цериметрическое определение кобальта.** Vydra František, Přibil Rudolf. New Redox systems — III. Indirect cerimetric determination of cobalt. «Talanta», 1960, 5, № 2, 92—96 (англ.; рез. нем., франц.).—Разработан косвенный метод определения Co, основанный на окислении Co^{2+} р-ром $FeCl_3$ в присутствии 1,10-фенантролина (I) при pH 2—4 и последующем титровании образовавшегося Fe^{2+} $\sim$0,1 *M* р-ром $(Ce(SO_4)_2$ в сильно кислой среде (титрование проводят потенциометрически или визуально до перехода красной окраски индикатора в синюю). Установлено, что при большом избытке Fe окисление Co^{2+} замедляется или полностью прекращается. Определение 3 *мг* Co в присутствии 5 *мл* 0,1 *M* р-ра I возможно при содержании 90 *мг* Fe^{3+}. Определению 2,9 *мг* Co (с ошибкой <1%) не мешают (в *мг*): Ni ⩽ 110, Cd ⩽ 25, Zn ⩽ 65, Cu ⩽ 20, Mo ⩽ 30, V ⩽ 45, W ⩽ 50; мешают Ag, Hg и Tl. 0,5 *г* стали растворяют в царской водке, р-р фильтруют и разбавляют до 250 *мл*. 25 *мл* полученного р-ра нейтрализуют 5%-ным р-ром NaOH, затем устанавливают pH 2—4, вводят избыток $FeCl_3$, прибавляют 10 *мл* 0,1 *M* р-ра I (pH 3), через 15 мин. вводят 50 *мл* 9 н. H_2SO_4, разбавляют водой до 200 *мл* и титруют 0,05—0,1 *M* р-ром $Ce(SO_4)_2$. Метод применим для определения Co^{2+} в сталях и сплавах с содержанием Co 2—40%. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 6Д136. С. Зеличенок

9Д115. **Новые реакции для открытия и фотометрического определения малых количеств никеля.** Hartkamp Heinrich. Neue Reaktionen zum Nachweis und zur quantitativen photometrischen Bestimmung kleiner Nickelgehalte. «Z. analyt. Chem.», 1960, 178, № 1, 19—27 (нем.).—Установлено, что пиридин-2,6-диацетоксим (I) и синфенил-2-пиридилкетоксим (II) в слабощел. среде с Ni^{2+} образуют желто-оранжевые продукты, которые при воздействии с окислителями превращаются в ярко-синий (I) и серовато-синий (II) соединения, представляющие собой комплексы Ni(4+) с I и II. Наиболее подходящим из испытанных окислителей (KJO_4, $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2, J_2, Br_2, $KMnO_4$, PbO_2, $NaBiO_3$) является KJO_4 (при pH 7—9,5). Комплекс Ni(4+) с I имеет состав 1 : 2 и характеризуется двумя максимумами светопоглощения при 403 *мμ* (мол. коэф. поглощения 20 600) и 575 *мμ* (14 260); комплекс Ni(4+) с II состава 1 : 3 обладает одним максимумом светопоглощения при 585 *мμ* (мол. коэф. поглощения 8630). Окраска комплексов устойчива длительное время; закон Бера соблюдается в широком интервале конц-ии Ni. Для фотометрич. определения Ni к нейтр. анализируемому р-ру (10—500 γ Ni) прибавляют 10 *мл* 0,5%-ного ацетонового р-ра I или II, 10 *мл* буферного р-ра (10 *мл* 2 н. NH_4OH + 900 *мл* 2 н. NH_4Cl) и 10 *мл* насыщ. водн. р-ра KJO_4, нагревают несколько секунд на пламени бунзеновской горелки, охлаждают, разбавляют водой до 10 *мл* и фотометрируют при 575 (I) или 585 *мμ* (II). В присутствии больших кол-в посторонних ионов требуется их отделение или маскирование. Ф. Судаков

9Д116. **Гравиметрическое определение платины в виде комплекса с 1-фенилтиосемикарбазидом.** Комацу С., Исидзаки Д. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 10, 1623—1624, A 108 (японск.; рез. англ.).—Установлено, что 1-фенилтиосемикарбазид с Pt^{4+} в кислой среде образует зеленый труднорастворимый комплекс $Pt(C_7H_8N_3S)_2$, пригодный для гравиметрич определения Pt. К анализируемому р-ру прибавляют р-р 1-фенилтиосемикарбазида в 3 н. CH_3COOH до полного осаждения Pt, разбавляют водой до $\sim$100 *мл*, устанавливают конц-ию CH_3COOH в р-ре равной 2,5 н, нагревают на водяной бане в течение 30 мин., охлаждают, нейтрализуют аммиаком и вновь нагревают на водяной бане в течение 30 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр G4, промывают теплой водой, высушивают при 105° и взвешивают. Присутствие до 20 γ/*мл* Cu^{2+}, 9,5 γ/*мл* Hg^{2+} и 1,5 γ/*мл* Ag^+ мешает. Резюме авторов

9Д117. **Определение распределения Xe в облученных топливных элементах из UO_2.** Morgan W. W., Hart R. G., Miller F. C., Olmstead W. J. Determination of the distribution of fission Xe in irradiated UO_2 fuel elements. «Talanta», 1960, 6, 275 (англ.).—Разработан метод определения кол-ва и распределения Xe, образующегося при делении U. Облученную UO_2 помещают в вакуумную горячую камеру, нагревают, поглощают выделяющиеся N_2 и O_2 металлическим Ca, отделяют Xe от Ar, Kr и He вымораживанием при —195° и измеряют объем и давление Xe манометром Мак-Леода. Относительная ошибка определения 2%. Для определения кол-ва Xe, еще оставшегося в UO_2, пробу (20—200 *мг*) замораживают в миним. кол-ве HNO_3 и помещают в прибор для измерения. Прибор эвакуируют, затем изолируют реакционный объем, и нагревают пробу с к-той до 100°. После завершения растворения р-р снова замораживают до —80°, выделившиеся газы очищают, как описано выше, и измеряют объем Xe. Относительная ошибка определения 10—25%. Э. Чудинов

9Д118. **Алкалиметрическое титрование бора после отделения мешающих примесей электролизом на ртутном катоде и осаждения гидроокисей.** Neace James C. Alkalimetric titration of boron ofter mercury cathode and hydroxide separations of interferences. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 3, 71—72 (англ.).—Образец (5 *г*, с содержанием B $\sim$0,2%) разлагают 150 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) в конич. колбе, снабженной воздушным холодильником. Полученный р-р фильтруют через бумажный фильтр, нерастворившийся остаток озоляют вместе с фильтром в Pt-тигле и сплавляют с 15 *г* Na_2CO_3 при 950° в течение 30—40 мин. Pt-тигель с плавом помещают в полиэтиленовый стакан емк. $\sim$400 *мл*, вливают ранее полученный фильтрат и после растворения плава разбавляют водой до 500 *мл* (если в пробе присутствует U, то при выщелачивании плава окись урана может не раствориться и ее отфильтровывают). Аликвотную порцию р-ра (50 *мл*) помещают в электролизер с Hg-катодом и проводят электролиз в течение 1—2 час. при силе тока 6 *а*. Затем р-р переносят в полиэтиленовый сосуд, прибавляют 50%-ный р-р NaOH до pH 7,5, выделившийся осадок гидроокисей отфильтровывают, фильтрат помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, добавляют 2 капли H_2SO_4 (1 : 4) и кипятят для удаления CO_2. По охлаждении устанавливают pH равным 7,3 (с помощью pH-метра), прибавляют 7 *г* маннита и титруют образовавшуюся маннитоборную к-ту 0,005 н. р-ром NaOH. Метод может быть применен к самым различным образцам (нержавеющим сталям, двуокиси урана, карбиду циркония и др.). При содержании B ⩾ 0,1% ошибка определения составляет $\sim$2%. Н. Удальцова

9Д119. **Определение бора в алюминии и кремниево-алюминиевых сплавах.** Towndrow E. G., Webb H. W. The determination of boron in aluminium and silicon-aluminium alloys. «Analyst», 1960, 85, № 1016, 850—851 (англ.).—Разработан метод фотометрич. опре-

деления В в металлич. алюминии и его сплавах с кремнием. 0,1 *г* образца (содержащего 0,5—1% В) сплавляют с 2 *г* Na_2O_2, плав выщелачивают 250 *мл* воды и отстаивают (для отделения $Ni(OH)_2$). 10 *мл* полученного р-ра помещают в политеновый или Pt-стакан, доводят pH до ~2 добавлением 2 н. H_2SO_4 и пропускают через колонку, заполненную катионитом (Цеокарб 225) в H-форме (высота колонки ~17,8 *см*, диам. ~2,5 *см*). Колонку промывают 250 *мл* воды, pH элюата доводят до 8—9 (добавлением 10%-ного р-ра Na_2CO_3), упаривают досуха, остаток растворяют в 7,5 *мл* воды, добавляют 7,5 *мл* H_2SO_4 (4 : 1), и полученный р-р разбавляют до 20 *мл* тем же р-ром H_2SO_4. К 5 *мл* р-ра добавляют 5 *мл* 0,02%-ного р-ра 1,1'-диантримида в конц. H_2SO_4, прибавляют конц. H_2SO_4 до объема 50 *мл* и в кварцевой пробирке с притертой пробкой нагревают 16 час. при 95°. После охлаждения фотометрируют в 4-*см* кюветах при 640 *мμ*. При анализе сплавов, не содержащих мешающих элементов (Cr и V), стадию хроматографирования опускают. А. Зозуля

9Д120. **Флуорометрическое определение бора. Применение к анализу кремния, морской воды и сталей.** Parker C., Barnes W. J. Fluorimetric determination of boron. Application to silicon, sea water and steel. «Analyst», 1960, 85, № 1016, 828—838 (англ.).—Описаны методы флуорометрич. определения следовых кол-в В в кремнии, морской воде и сталях с помощью бензоина. В присутствии больших кол-в мешающих в-в В отгоняют из водно-этанольной смеси под вакуумом (оптимальные конц-ии компонентов в конечном р-ре составляют 72% C_2H_5OH, 0,042% Na_2CO_3 и 0,14% бензоина), а в благоприятных случаях (напр. при определении В в морской воде) анализируемую пробу пропускают через колонку, наполненную катионитом Амберлит IR-120 в H-форме, и определяют В непосредственно в полученном элюате. Описана аппаратура для отгонки В и для флуорометрирования. В качестве источника возбуждения используют Hg-лампу мощностью 250 *в*; возбуждающая линия Hg 405 *мμ* выделяется с помощью жидкостных фильтров; флуорометрируемый р-р термостатируют в спец. ячейке при 20°. Особое внимание уделяется очистке используемых реагентов и удалению окисляющих примесей. Разработанные и подробно описанные методы позволяют определять до 0,01—0,08 γ В при отсутствии мешающих примесей (чувствительность 0,002 γ В); в кремнии ⩾0,1 γ (чувствительность — 0,03 γ В) и в сталях ⩾5 γ (чувствительность ~1 γ В определяется чистотой используемых реагентов и может быть повышена дополнительной очисткой последних). При определении В в морских водах ошибка составляет ±2%. А. Зозуля

9Д121. **Спектральное определение бора в кремнии.** Chang Pei-huan. Die spektralanalytische Bestimmung von Bor in Silicium. «Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin», 1960, 2, № 8, 474—479 (нем.).—Смесь тонкого измельченного образца с безборным угольным порошком в отношении 2 : 1 в кол-ве 15 *мг* набивают в кольцевую канавку, выточенную в торце угольного электрода диам. 5 *мм*; глубина канавки 2 *мм*, внутренний диам. 1 *мм*, внешний 3,4 *мм*. Контрэлектрод затачивают на притупленное острие. Электроды устанавливают в камере с кварцевым окном, и образец испаряют при 18 *а* из анода дуги постоянного тока в атмосфере N_2. Спектры фотографируют 3 мин. кварцевым спектрографом средней дисперсии при щели 0,015 *мм*. Эталоны готовят добавлением к смеси Si с безборным угольным порошком р-ра H_3BO_3 в дистил. H_2O. Полученную пасту перемешивают, высушивают 2 часа при 120° и измельчают. Остальные эталоны готовят разбавлением старшего эталона. Анализ производят по линиям В 2497,7—2568,6 А. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$ и $\lg J_1/J_2$ $\lg C$ с учетом фона. В последнем случае анализ ведут по методу твердого графика. Точность определения по графику $\lg J_1/J_2 = f(\lg C)$ выше, чем по графику $\Delta S = f(\lg C)$. Средняя арифметич. ошибка меньше ±8% при содержании В 10^{-1}—10^{-3}%. При содержании В 10^{-3}—10^{-4}% ошибка увеличивается на 40%. В. Мосичев

9Д122. **Эмиссионный спектральный метод определения малых содержаний бора в реакторном графите.** Brandenstein M., Janda I., Schroll E. Emissionsspektrographische Methode zur Bestimmung geringster Borgehalte in Reaktorgraphiten. «Mikrochim. acta», 1960, № 5-6, 935—945 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследовано действие HF, $KHSO_4$, LiF, $KHSO_4$ + LiF, $KHSO_4$ + CaF_2, KNO_3, LiF + $Ba(OH)_2$, NaF, AlF_3, AlF_3 + NaF на скорость испарения В в угольной дуге. При испарении смеси графита с AlF_3 и NaF в отношении 2 : 1 : 1 летучесть В одинакова с летучестью Hg. Спектры возбуждают в двойной дуге Аренса при токе 12 *а*. Контрэлектроды затачивают на плоскость. Расстояние между верхним контрэлектродом и тиглем составляет 5 *мм*, между тиглем и нижним электродом — 3 *мм*. Спектры фотографируют 100 сек. кварцевым спектрографом средней дисперсии при щели 0,01 *мм*. Эталоны готовят на основе безборного угольного порошка, в который вводят 1% As в форме H_3AsO_3. Анализ производят по линиям В 2497,7 — As 2349,8 А с учетом фона. При конц-иях В в пределах 10^{-4}—10^{-6}% ошибка определения равна ±5%. Прямое определение конц-ии $< 3 \cdot 10^{-7}$% невозможно из-за присутствия В в материале тигля и в реактивах. Путем озоления пробы чувствительность может быть повышена до 10^{-8}—10^{-9}% (РЖХим, 1961, 6Д147). В. Мосичев

9Д123. **Определение очень малых количеств двуокиси углерода, и аналитическое использование метода.** Schulek E., Trompler J., Havas-Endrői A., Remport I. Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlendioxyd und die analytische Anwendung des Verfahrens. «Ann. Univ. scient. budapest. Ses. chim.», 1960, 2, 607—617 (нем.).—Описан полумикро- и микрометод определения связанной или свободной CO_2, основанный на ее взаимодействии с известным объемом стандартного р-ра $Ba(OH)_2$ и последующем титровании избытка последнего р-ром HCl по фенолфталеину (для 0,1 н. р-ров) или по *п*-α-нафтолфталеину (для 0,01 н. р-ров) в присутствии пентана, предохраняющего р-р от попадания CO_2 из воздуха, $BaCl_2$ и этанола, понижающих гидролиз образующегося $BaCO_3$. Для определения CO_2 в $CaCO_3$ и $KHCO_3$ предложен специальный прибор, в котором водоструйным насосом создается перепад давлений на границе сосуда-поглотителя и внешнего воздуха, что обеспечивает наиболее полное поглощение CO_2 в процессе разложения $CaCO_3$ 60%-ной $HClO_4$ и $KHCO_3$ — 85%-ной H_2SO_4. Для предотвращения поглощения CO_2 из воздуха к прибору присоединяют склянку с 28%-ным р-ром KOH. При определении 10 *мг* CO_2 ошибка составляет ±0,5%, а для 0,7 *мг* CO_2 ±1%. Метод также применен для определения С в органич. в-вах (путем их сожжения в токе O_2 и титровании избытка $Ba(OH)_2$ после поглощения образовавшейся CO_2). В. Типцова

9Д124. **Техника вытеснения для осаждения двуокиси углерода в виде свободного от загрязнений карбоната бария.** Goodman Jerome, Steigman Joseph. Displacement technique for the contaminant-free precipitation of carbon dioxide as barium carbonate. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 3, 86 (англ.).—Разработан метод определения CO_2 в виде $BaCO_3$, исключающий помехи, обычно встречающиеся при поглощении CO_2 щелочью или баритом. Поглощение CO_2 производят в вертикальном приемнике, в виде конич. колбы, присоединенном через трехходовой кран и насадку непосредственно к выходному отверстию трубки для сжигания. Нижний конец колбы вытянут в полую трубку, на которую на пробке одевают взвешенный стеклянный тигель с пористым дном. Снизу тигель заку-

порывают пробкой. В атмосфере O_2 в приемник вводят 180 *мл* CCl_4 и 30 *мл* 0,1 *M* $Ba(OH)_2$ и соединяют его с печью; тигель откупоривают и начинают сожжение, повернув трехходовой кран так, чтобы кислород и продукты сгорания поступали в приемник, вытесняя из него через пористое дно тигля часть CCl_4. По окончании сожжения (30 мин. при скорости пропускания O_2 5 *мл/мин*) трехходовой кран закрывают. Диффузия CO_2 в слой $Ba(OH)_2$ заканчивается через 30 мин. После этого приемник вместе с тиглем насаживают на колбу Бунзена и быстро отсасывают CCl_4 и $Ba(OH)_2$. Тигель с осадком $BaCO_3$ высушивают и взвешивают. Поправка на контрольный (глухой) опыт исключается; ошибка определения не превышает ошибки взвешивания.

В. Звенигородская

9Д125. **Об источниках ошибок при определении кремния колориметрическим методом.** Проскурякова Г. Ф. «Тр. Свердл. с.-х. ин-та», 1960, 7, 389—392.—Установлено, что введение большого избытка $(NH_4)_2MoO_4$ вызывает сужение области оптимальной кислотности образования кремнемолибденовой к-ты таким образом, что при молярном отношении $SiO_2 : MoO_3$, равном 1 : 20, 1 : 40 и 1 : 80, она составляет (в единицах pH) 1,1—2,0; 0,8—1,7 и 0,8—1,1 соответственно. Поэтому при определении Si рекомендуется устанавливать pH 0,8—1,7, а молярное отношение $SiO_2 : MoO_3$ от 1 : 30 до 1 : 40, что создают добавлением 0,8—0,4 *мл* 4 н. H_2SO_4 и 2,5—3 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ на 40 *мл* анализируемого р-ра ($\leqslant 2$ *мг* Si), нейтрализованного р-ром NH_4OH по фенолфталеину или до появления слабой мути (в присутствии легко гидролизующихся элементов). Изучена зависимость полноты образования кремнемолибденовой к-ты от конц-ии посторонних ионов. Наименьшее влияние оказывает SO_4^{2-}, наибольшее — Cl^-. NO_3^- медленно разрушает комплекс. Из катионов наибольшее влияние оказывают трехвалентные, задерживающие образование гетерополикислоты. Влияние солевого состава элиминируют применением добавок.

В. Типцова

9Д126. **Фотометрическое определение и бесстружковое обнаружение кремния в стали.** Pangrác Miroslav. Fotometrické stanovení a beztřískový důkaz křemíku v oceli. «Hutn. listy», 1960, 15, № 10, 807—808 (чешск.).—Для определения Si в стали на очищ. поверхность образца наносят 1 каплю HNO_3 (1 : 1) (в случае высоколегированных сталей наносят смесь $HNO_3 + HCl$), по окончании растворения р-р переносят в колбу на 25 *мл*, прибавляют 5 *мл* воды, 3—4 капли H_2SO_4 (1 : 4), кипятят 15 сек., разбавляют водой, вводят 1—2 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония, слабо нагревают, через ~2 мин. прибавляют 1—2 *мл* 10%-ного р-ра $H_2C_2O_4$, разбавляют водой до 25 *мл* и фотометрируют. Кол-во образца, перешедшее в р-р, устанавливают титрованием Fe комплексоном III в присутствии сульфосалицилата Na.

Н. Туркевич

9Д127. **К вопросу определения кремния в природной воде в присутствии фосфора.** Немерюк Г. Е., Синеглазова В. Ф. «Тр. Сев.-Осетинск. с.-х. ин-та», 1960, 21, 271—272.—Разработан фотометрич. метод определения Si в присутствии P, основанный на том, что фосфорномолибденовый комплекс, образовавшийся при оптимальной кислотности (0,02—0,1 н. по H_2SO_4), при дальнейшем подкислении (до 1,6—2 н. по H_2SO_4) разрушается, а кремне-молибденовый комплекс не изменяется. К пробе (< 50 *мг/л* SiO_2 и < 20 *мг/л* P_2O_5) прибавляют 2,5 *мл* 2 н. H_2SO_4 5 *мл* 5%-ного р-ра молибденовокислого аммония, перемешивают, выдерживают 10—15 мин., затем добавляют 10 *мл* 8—10 н. H_2SO_4, разбавляют водой до 50 *мл*, выдерживают 1 час и фотометрируют с синим светофильтром.

Е. Богомильская

9Д128. **Микроопределение азота в породах и силикатах методом разложения в запаянной трубке.** Stevenson F. J. Microdetermination of nitrogen in rocks and silicate minerals by sealed tube digestion. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 12, 1704—1706 (англ.).—Предложен метод разложения анализируемой пробы при определении азота нагреванием с конц. H_2SO_4 в запаянной трубке. 50—500 *мг* измельченной пробы помещают в трубку из боросиликатного стекла длиной 55—60 *мм* и внутренним диам. 17 *мм*, прибавляют 1,5 *мл* конц. H_2SO_4, запаивают и помещают в защитном кожухе в муфельную печь при 420° на 90 мин. (силикатные и горные породы) или 60 мин. (осадочные породы). После вскрытия трубку выдерживают 15 мин. при 100°, переносят содержимое ее в микродистилляционную колбу Кьельдаля, применяя 8—10 *мл* воды, прибавляют 8 *мл* 45%-ного р-ра NaOH и отгоняют NH_3, который поглощают 0,25 *мл* 0,05 н. H_2SO_4 (при < 50 γ N) или 5 *мл* р-ра H_3BO_3 (> 100 γ N). В первом случае для определения NH_4^+ прибавляют к р-ру 1 *мл* реактива Несслера и фотометрируют при 435 *мμ*, во втором случае — титруют полученный р-р 0,01 н. р-ром H_2SO_4. Показано, что предложенный метод точнее обычного метода Кьельдаля.

В. Типцова

9Д129. **Гравиметрическое определение аммония в виде тетрафенилбораммония.** Crane Francis E., Jr., Smith Eva Agnes. Gravimetric determination of ammonium as ammonium tetraphenylboron. «Chemist — Analyst», 1960, 49, № 2, 38—40 (англ.).—Установлены оптимальные условия гравиметрич. определения NH_4^+ в виде тетрафенилбораммония (I). В пробе, содержащей 0,4—0,7 *ммоля* NH_4^+, устанавливают pH 1,0—3,0 (для лучшей коагуляции и фильтрации осадка), прибавляют р-р инертной соли (напр. Na_2SO_4) средней конц-ии, вводят избыток (25—50 мол.%) р-ра тетрафенилборнатрия, разбавляют водой до 60 *мл*, выдерживают при 20—25° ~1 час и фильтруют. Осадок промывают малыми порциями 1%-ного р-ра HCOOH и водой, насыщенной I, осторожно высушивают при < 100° (при 130° I начинает разлагаться) и взвешивают.

Е. Богомильская

9Д130. **Спектрофотометрическое определение фосфора в сталях, содержащих ниобий.** Кавахата М., Мотидзуки Х., Мисаки Т. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 9, 727—730 (японск.; рез. англ.).—Установлено, что при определении P в сталях, содержащих Nb и Ta, получаются заниженные результаты вследствие соосаждения P с ниобиевой и танталовой к-тами. Для определения P в таких сталях рекомендуются два метода: 1. Р-р анализируемой пробы обрабатывают р-ром Na_2WO_4 для соосаждения Nb и Ta с вольфрамовой к-той, осадок отделяют, и в фильтрате определяют P спектрофотометрически в виде синего фосформолибденового комплекса, после экстрагирования р-рителем. Метод дает хорошие результаты при содержании Nb < 2% и Ta < 1%. 2. P соосаждают с ниобиевой и танталовой к-тами и определяют его содержание как в осадке, так и в фильтрате после отделения этого осадка и суммируют полученные данные. Осадок обрабатывают р-ром NaOH и H_2O_2 и в полученном р-ре определяют P спектрофотометрич. методом.

Резюме авторов

9Д131. **Микроопределение фосфора с применением сухого озоления.** Dmochowski A., Krajewski T., Urbanek H. Mikrooznaczanie fosforu za pomocą mineralizacji na drodze suchej. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 4, 683—686 (польск.).—Разработан метод микроопределения P в биологич. материалах, состоящий в озолении анализируемой пробы в присутствии смеси Na_2CO_3 с KNO_3 с последующим растворением плава и фотометрич. определением P в виде фосфорномолибденовой сини. 1—15 *мг* анализируемого материала смешивают с 4-кратным кол-вом смеси Na_2CO_3 с KNO_3 (3 : 2) и осторожно нагревают до полного окисления органич. в-в. Плав выщелачивают горячей водой, по охлаждении нейтрализуют 4 н. р-ром H_2SO_4 по *n*-нитрофенолу, разбавляют водой до 5 *мл*, прибавляют 2,5 *мл* 4 н. H_2SO_4, 1 *мл* 7,5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$,

0,5 *мл* воды и хорошо перемешивают. Затем вводят 1 *мл* р-ра $SnCl_2$ (40 *г* $SnCl_2$ растворяют в 100 *мл* конц. HCl и перед употреблением разбавляют в 200 раз) и через 2 мин. спектрофотометрируют при 720 *мμ* в 1-*см* кювете. При определении P в казеине и фибриногене (из навесок 0,87—13,3 *мг*), содержащих 1—15,7 γ P, получены результаты, хорошо совпадающие с данными, найденными по методу мокрого озоления. А. Немодрук

9Д132. **Точное определение следовых количеств пирофосфата в ортофосфатах.** Kolloff R. H., Ward H. K., Ziemba V. F. Precise determination of traces of pyrophosphate in orthophosphates. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 12, 1687—1690 (англ.).—Для определения $P_2O_7^{4-}$ в ортофосфатах применен фотометрич. метод, основанный на ослаблении интенсивности окраски роданидного комплекса $Fe(3+)$ за счет образования бесцветного пирофосфатного комплекса $Fe(3+)$. Уменьшение мешающего влияния PO_4^{3-} и увеличение чувствительности определения $P_2O_7^{4-}$ (до 0,002% $Na_4P_2O_7$ на 0,001 ед. оптич. плотности) достигается проведением анализа при низких значениях pH (1,6), сравнительно высоких конц-иях SCN^- (0,13 *M* NH_4SCN) и Fe^{3+} (10 ч. на 1 млн.) и низких конц-иях пробы (0,5%). 0,5000 *г* NaH_2PO_4 (или 0,5917 *г* Na_2HPO_4) растворяют в мерной колбе емк. 100 *мл* в ~25 *мл* воды, устанавливают pH 1,6 (в случае Na_2HPO_4 для превращения его в NaH_2PO_4 прибавляют 7 *мл* 0,6 *M* $HClO_4$) вводят 10 *мл* стандартного р-ра Fe^{3+} (100 ч. на 1 млн. по Fe^{3+} и 0,6 *M* по $HClO_4$) и 10 *мл* 1,32 *M* NH_4SCN, быстро разбавляют водой до метки, выдерживают 10 мин. и фотометрируют в течение следующих 20 мин. в 1-*см* кюветах при 435 *мμ* и комнатной т-ре (± 1°). Стандартное отклонение при анализе продажного Na_2HPO_4 составляет 0,004% $Na_4P_2O_7$. Влияние Al^{3+}, Fe^{3+}, а также PO_4^{3-} учитывают при помощи специально построенных калибровочных графиков. Cu, Bi, Ti, U, Mo, Co, Mn, Hg, Cd, Zn, Sb, $C_2O_4^{2-}$ и F^- (обычные мешающие в-ва в роданидном методе), а также Ca и Mg (образующие пирофосфатные комплексы) в продажных фосфатах натрия или отсутствуют совсем, или присутствуют в ничтожных кол-вах. Найдено, что в присутствии PO_4^{3-} происходит смещение максимума светопоглощения роданидного комплекса $Fe(3+)$ в коротковолновую область спектра (от 475 к 400 *мμ*) и наблюдается уменьшение интенсивности светопоглощения. Ф. Судаков

9Д133. **Определение малых количеств мышьяка и сурьмы в сульфидных рудах и минералах.** Schulek E., Barcza L. Bestimmung geringer Mengen Arsen und Antimon in sulfidischen Erzen und Mineralen. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 527—529 (нем.).—Изучены условия броматометрич. определения As и Sb в сульфидных рудах и минералах. Пробу разлагают р-ром HNO_3 и смесью H_2SO_4 с H_2O_2 (при отделении S вводят дополнительную обработку бромом). Для отделения As используют дистилляцию: 2 *мл* сернокислого р-ра пробы смешивают с 5 *мл* воды и 10 *мл* 20%-ной HCl, прибавляют 0,2 *г* KBr и отгоняют 5 *мл* р-ра, вновь добавляют 5 *мл* HCl и еще дважды повторяют дистилляцию (в присутствии мешающих ионов в р-р для дистилляции вводят $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$). При содержании в пробе ⩽0,8 *мг* As достаточно 2-кратной дистилляции порциями по 5 *мл*; при содержании As ⩾ 20—200 *мг* дистилляцию повторяют ⩾7 раз. В дистилляте As определяют броматометрически с использованием *п*-этоксихризоидина в качестве индикатора. Sb определяют броматометрически без предварительного выделения. Fe^{3+} маскируют р-ром H_3PO_4, а Pb^{2+} и Hg^{2+} осаждают р-ром KBr. При определении As и Sb в присутствии 20—2500-кратных кол-в других элементов As отделяют дистилляцией (6—7 раз при малом содержании Sb), а в остатке определяют Sb. В присутствии больших кол-в Sb необходима повторная дистилляция, так как Sb частично переходит в дистиллят. Ошибка определения As ± 4 γ, Sb ± 12 γ. Метод применен для определения As (0,004—0,8%) и Sb (0,012—0,2%) в халькоците, халькопирите, киновари, алабандите, сфалерите, галените, арсенопирите, реальгаре, никелине, смальтине, антимоните и тетраэдрите. В. Иванов

9Д134. **Определение висмута в виде фосфата осаждением из гомогенного раствора.** Ross Harley H., Hahn Richard B. Determination of bismuth as bismuth phosphate by precipitation from homogeneous solution. «Analyt. Chem.», 1960, **32,** № 12, 1690—1692 (англ.).—Разработан метод гравиметрич. определения Bi, который основан на осаждении его ортофосфорной к-той, образующейся в результате гидролиза метафосфорной к-ты в кислой среде. Метод успешно применен для анализа Bi-сплавов. Образец сплава (100—200 *мг* Bi) растворяют при нагревании (~15 мин.) в 15—20 *мл* конц. HNO_3, р-р разбавляют равным объемом воды, отфильтровывают осадок метаоловянной к-ты, промывают его 1 *M* р-ром HNO_3 и промывные воды присоединяют к основному фильтрату. К полученному р-ру прибавляют сначала NH_4OH (1 : 1) до появления мути, а затем 10 *мл* конц. HNO_3 (р-р должен быть прозрачным, в противном случае добавляют еще HNO_3), вводят 25 *мл* 10%-ной HPO_3 (содержащей 1 *мл* конц. HNO_3 в 100 *мл*), разбавляют водой до 300 *мл*, нагревают 1 час в закрытом стакане при т-ре кипения, охлаждают, декантируют через фильтровальную бумагу Ватман № 40 и промывают бумагу 10%-ным р-ром NH_4NO_3 (100 *мл*). Осадок в стакане растворяют в 10 *мл* конц. HNO_3, вновь прибавляют 25 *мл* 10%-ной HPO_3, разбавляют кипящей водой до 300 *мл*, нагревают 1 час, охлаждают и фильтруют через тот же фильтр (для полного перенесения осадка на фильтр используют 10%-ный р-р NH_4NO_3). Фильтр с осадком сжигают, и осадок прокаливают при т-ре красного каления. Фактор пересчета $Bi/BiPO_4$ равен 0,68755. При кислотности анализируемого р-ра 0,5 н. (по HNO_3) другие обычные компоненты Bi-сплавов (в том числе и Pb) определению Bi (1—250 *мг*) не мешают. Ф. Судаков

9Д135. **Открытие элементарной серы посредством ацетона.** Ingram G., Toms B. A. The detection of elementary sulphur by means of acetone. «Analyst.», 1960, **85,** № 1015, 766 (англ.).—Разработан метод открытия S, основанный на появлении синего окрашивания при обработке полисульфида ($nS + S^{2-} \rightarrow S_n^{2-}$) ацетоном. К 1 капле анализируемого р-ра в фарфоровом тигле емк. 1 *мл* прибавляют 1 каплю 2%-ного водн. р-ра Na_2S и 0,5 *мл* ацетона. В присутствии S развивается окраска от небесно-голубой до зеленовато-синей в зависимости от конц-ии S. При анализе твердых в-в несколько *мг* порошкообразного материала помещают в тигель, обрабатывают при нагревании (если нужно) 3—4 каплями этанола и прибавляют 1 каплю р-ра Na_2S и 0,5 *мл* ацетона. Открываемый минимум 6 γ S; предельное разбавление 1 : 30 000. Открытию S не мешают SCN^-, $S_2O_3^{2-}$ и S^{2-}. Ф. Судаков

9Д136. **Спектрофотометрическое определение четырехвалентного селена при помощи 1,1′-диантримида.** Langmyhr F. J., Omang S. H. Spectrophotometric determination of selenium (IV) with 1,1′-dianthrimide. «Analyt. chim. acta», 1960, **23,** № 6, 565—568 (англ.; рез. франц., нем.).—Разработан спектрофотометрич. метод определения Se^{4+} при помощи 1,1′-диантримида (I), основанный на образовании комплекса Se^{4+} с I с максимумами светопоглощения при 480 и 585 *мμ* с соотношением $Se^{4+} : I = 1 : 1$. Р-ция проходит в сернокислом р-ре, причем величина оптич. плотности комплекса зависит от конц-ии H_2SO_4. Установлено, что при комнатной т-ре р-ция идет очень медленно, при 70° ускоряется, при т-ре >70° I разлагается. Пробу 0,02—0,25 *мг* Se^{4+} разбавляют 1%-ным р-ром NaOH до 1 *мл*, вводят 5 *мл* 0,05%-ного р-ра I и 20 *мл* 96%-ного р-ра H_2SO_4, нагревают 16 час. при 70° и спектрофотометр

руют при 480 или 585 *мμ*. Определению мешают только B^{3+}, Ge^{4+}, Te^{4+}, Br^-, F^-. С. Зеличенок

9Д137. **Быстрые методы анализа силикатов (углеродсодержащие сланцы, шлаки, глины, цементы и т. д.) и минералов железа.** Garzón Ruipérez León. Métodos rapidos de análisis de silicatos (pizarras carbonosas, escorias, arcillas, cementos, etc.) y minerales de hierro. «Inform. quim. analit.», 1960, **14**, № 3, 64—70 (исп.).—При анализе силикатов и минералов Fe содержание воды определяют высушиванием 100 *г* пробы при 105—110°, а летучие в-ва — прокаливанием 1 *г* пробы при 900 ± 20°. Для определения SiO_2 пробу (0,2—0,5 *г*) сплавляют 5 мин. с 10 гранулами NaOH в Ni-тигле при 300°, затем прибавляют немного Na_2O_2 и нагревают еще 5 мин. при 650°. Плав выщелачивают водой (~100 *мл*) при 90°. Полученный р-р подкисляют соляной к-той, вводят 100 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), кипятят, охлаждают до 60—70°, прибавляют 40 *мл* 1%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 400 *мл* и фильтруют через фильтр № 238. Осадок промывают 3 раза 10%-ной HCl, а затем 5—6 раз водой, прокаливают и взвешивают. Для определения Al_2O_3 и TiO_2 пробу (0,1—0,5 *г*) разлагают, как указано выше, вытяжку, подкисленную HCl, нейтрализуют р-ром NH_4OH, прибавляют 4 *мл* HCl (1 : 1), 15 *мл* 80%-ной CH_3COOH и 30 *мл* 30%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, разбавляют водой до 600 *мл*, нагревают 5 мин., вводят 30 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, кипятят 10 мин., прибавляют небольшое кол-во CH_3COONH_4 и через 5 мин. фильтруют. Осадок промывают водой, еще раз переосаждают без прибавления CH_3COONH_4, прокаливают при 900° и взвешивают. В осадке определяют Ti фотометрически. Для определения общего содержания Fe пробу (0,5 *г*) разлагают, как указано выше, и из солянокислого р-ра осаждают гидроокиси введением NH_4OH. Осадок отфильтровывают, растворяют в HCl, прибавляют р-р $SnCl_2$ (60 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 200 *мл* конц. HCl, разбавляют водой до 1 *л*), вводят 200—300 *мл* воды, 15 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$, 15 *мл* смеси к-т (150 *мл* конц. H_2SO_4 + 150 *мл* конц. H_3PO_4 в 1 *л* р-ра) и титруют р-ром $K_2Cr_2O_7$ в присутствии дифениламиносульфоната Ba. Из р-ра после выделения $Fe(OH)_3$ осаждают CaC_2O_4 (определение Ca заканчивают перманганатометрически), а в фильтрате определяют MgO. Для определения FeO 1 *г* пробы нагревают с 100 *мл* HCl (1 : 1) с добавлением 4 капель HF и небольшого кол-ва $NaHCO_3$; через 10 мин. р-р разбавляют водой (300 *мл*) и титруют р-ром $K_2Cr_2O_7$. Н. Туркевич

9Д138. **Быстрый метод определения основных компонентов силикатных пород.** Behr A., Blanchet M. L., Malaprade L. Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée naturelle. «Chim. analyt.», 1960, 42, № 10, 501—507 (франц.).—Описана методика ускоренного анализа силикатных пород. Потери при прокаливании определяют нагреванием пробы (1 *г*) при 1000°. Для определения SiO_2 и Al_2O_3 ~0,050 *г* пробы сплавляют с NaOH в Ni-тигле, плав выщелачивают и в аликвотной части р-ра содержание SiO_2 находят спектрофотометрированием (при 650 *мμ*) синего кремнемолибденового комплекса (в качестве восстановителя применяют аскорбиновую к-ту) в присутствии винной к-ты. Al определяют фотометрически с ализарином S (при 475 *мμ*). Мешающее влияние Fe устраняют добавлением $K_3[Fe(CN)_6]$. Содержание Fe^{2+} определяют в р-ре, полученном после кипячения 0,5 *г* породы в смеси H_2SO_4 + HF, титрованием р-ром $K_2Cr_2O_7$ в присутствии H_3BO_3 и H_3PO_4. Остальные компоненты определяют в отдельных аликвотных частях р-ра, полученного после разложения 2 *г* породы смесью H_2SO_4 + HF. Общее кол-во Fe определяют титрованием р-ром $K_2Cr_2O_7$ с применением дифенилсульфоната бария (после его предварительного восстановления до Fe^{2+} добавлением $TiCl_3$) в присутствии мышьяково-вольфрамовой к-ты. Mn (после его окисления йодатом до MnO_4^-) определяют фотометрированием при 525 *мμ*. Содержание Ti находят фотометрич. методом с применением H_2O_2 в качестве реактива. Сумму Ca и Mg титруют р-ром комплексона III в присутствии эриохрома черного T. В отдельной аликвотной части р-ра при pH ≈ 12 титруют Ca р-ром комплексона III в присутствии хрома кислотного темно-синего. Mg находят по разности. P определяют фотометрич. методом в виде молибденованадиевофосфорной гетерополикислоты. Содержание Na и K определяют методом пламенной фотометрии. В этом случае рекомендуется строить калибровочный график с применением стандартных р-ров K- и Na-солей с введением основных компонентов анализируемого образца в соответствующих конц-иях. За рабочую неделю может быть выполнено ~8 анализов. В. Звенигородская

9Д139. **Спектральное определение следовых количеств элементов в глинах с угольной дугой постоянного тока.** Hegemann F., Kostyra H., Kostyra J. Die spektrographische Bestimmung der Spurenelemente in Tonen mit dem Gleichstrom — Kohlelichtbogen. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, 37, № 8, 372—377 (нем.; рез. англ., франц.).—Пробу, высушенную при комнатной т-ре, разбавляют угольным порошком в отношении 1 : 4, растирают 20 мин. в ступке и набивают в канал угольного электрода диам. 2 и глубиной 4 *мм*. Электроды готовят из стержней диам. 5 *мм*, стачивая верхнюю часть до диам. 3 *мм* на длине 8 *мм*. Контрэлектроды затачивают на усеченный конус. Для определения B применяют безборные угли. Спектры возбуждают при дуговом испарении из анода при 9 *а*, межэлектродном промежутке 4 *мм* и фотографируют 75 сек. кварцевым спектрографом средней дисперсии со щелью 0,01 *мм*. Элементом сравнения для определения Ba, Be Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Y и Zr служит Co, который вводят в виде Co_3O_4 в угольный порошок в кол-ве 1%; при определении B для сравнения в угольный порошок добавляют 0,1% Be в виде BeO. Эталоны готовят на основе природного каолина высокой чистоты. Для определения B эталонами служат образцы глины с добавками H_3BO_3. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_1/I_2$, $\lg C$ с учетом фона и наличия примесей в основе эталонов. Фон измеряют в точно установленных участках спектра. Определение $\lg I_1/I_2$ производят с помощью расчетной доски Кайзера. Содержание B определяют по линиям B 2497,7 — Be 2494,7 A с учетом наложения на линию B канта полосы SiO по методу Аренса. Для определения Fe, Ti, Mg и Ca эталонами служат образцы глины с известным содержанием этих элементов. Нижняя граница обнаружения B, Be, Cu и Mn при 4-кратном разбавлении пробы угольным порошком составляет (в %): Fe_2O_3 $3 \cdot 10^{-4}$, Ni $1 \cdot 10^{-3}$, Ba, CaO, Cr, MgO, Pb, Sn, TiO_2, Zr и Y $3—5 \cdot 10^{-3}$, Sr и V $1—2 \cdot 10^{-2}$. В. Мосичев

9Д140. **Спектрохимическое определение редких земель в минералах.** Верховод Б. Н., Дедешко М. П., Кожбанова М. О. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 18.—После хим. разложения проб (методика не описана) определяемые элементы концентрируют на CaO. Эталоны готовят на основе $CaCO_3$. Спектры возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 10 *а* и фотографируют в УФ-области спектрографом АФС-3 с решеткой 1200 *штрих/мм*. Указаны аналитич. линии Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, элемент сравнения Sc. Чувствительность определения $10^{-1}—10^{-4}$% в зависимости от элемента. Г. Кибисов

9Д141. **Применение ионообменной хроматографии при полярографическом анализе руд цветных металлов и продуктов их переработки.** Лысенко В. И. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 88—97.—Исследованы методы подготовки проб к полярографированию In, Pb, Cd, Zn и Bi с применением анионитов. Показано, что анионит

ЭДЭ-10П в Cl-форме количественно поглощает Bi и Pb из 0,5 н. HCl. Sb(5+) и As(5+) поглощаются из 0,5—4 н. HCl на 5—10%. Максимум сорбции In и Te имеет место в 4—5 н. и Cu — в 7—8 н. HCl. Ni, Co, Mn^{2+}, Se, Cr(3+), Fe(3+), Al, Mg, щел. и щел.-зем. элементы ЭДЭ-10П не поглощаются. In, Sn, Cd, Zn, Pb и Te десорбируются со смолы водой или 0,012—0,5 н. р-ром HCl, Bi — 1 н. р-ром HNO_3. Для определения In в рудах 1—5 *г* пробы смачивают водой, прибавляют 0,5—2 *г* NH_4F, 10—30 *мл* конц. HCl и упаривают до небольшого объема. К остатку прибавляют 5—15 *мл* конц. HNO_3, выпаривают до влажных солей, добавляют 30 *мл* 4%-ной HCl, нагревают и по охлаждении фильтруют, осадок промывают той же к-той 3—4 раза. К фильтрату добавляют ~3 *г* NH_4Cl, и при нагревании осаждают аммиаком $Fe(OH)_3$ и $In(OH)_3$. Осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в HCl (1 : 1) и снова осаждают аммиаком. Переосажденный осадок растворяют в 5 н. HCl, и р-р пропускают через колонку, заполненную ЭДЭ-10П, промытой 4 н. р-ром HCl. Затем колонку промывают 4 н. р-ром HCl до полного удаления Fe. Оставшийся на колонке In десорбируют 160—170 *мл* 0,5 н. HCl, полученный р-р выпаривают до 1—2 *мл* и разбавляют 3 н. р-ром HCl до 25 *мл* (при содержании In < 0,002% — до 10 *мл*). Если полученный р-р содержит Cd, вводят 5 *мл* 5%-ного р-ра $FeCl_3$, конц. NH_4OH (для осаждения Fe и In в виде гидроокисей), осадок промывают 1%-ным р-ром NH_4Cl, растворяют в HCl (1 : 3) и разбавляют до определенного объема. К 10—20 *мл* р-ра добавляют 0,1—0,2 *г* металлич. Fe и через 30—40 мин. производят полярографич. определение In. Метод применен для определения 0,0008—0,086% In в рудах и концентратах. Описано также отделение Cd и Zn от Cu, Fe, Ni, Mn и Co и отделение Pb от Bi, Cu, Fe, Te и Sn. Н. Полянский

9Д142. **Спектральный анализ горных пород на породообразующие элементы.** Берман Е. Л., Федорова Е. М. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 13—14.—Кратко описано колич. определение Si, Al, Mn, Ti, Fe, Ca, Mg при возбуждении спектров в дуге переменного тока. Пробы смешивают с углем (1 : 9), содержащим Sr и Cu в качестве внутренних стандартов. Отмечено отсутствие взаимного влияния элементов. Ошибка, характеризующая воспроизводимость анализа, равна ±4,7%. Г. Кибисов

9Д143. **Пробирно-химический метод определения золота и серебра в сырье заводов цветной металлургии.** Бухарин А. Ф. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 209—220.—Разработан пробирно-хим. метод определения Au и Ag, дающий более точные результаты определения Ag, чем пробирный. Ход анализа при определении Au и Ag в пробирном веркблее состоит из следующих операций: пробирная плавка в-ва на веркблей; растворение веркблея в HNO_3 (1 : 2) и отделение нерастворившегося Au фильтрованием; растворение Au в р-ре хлоридов и титрование его гидрохиноном; весовое определение Ag осаждением его из фильтрата в виде AgCl с последующим ратворением AgCl в NH_4OH и осаждением металлич. Ag солянокислым гидразином. Метод предназначается для всех минералов, не содержащих металлов Pt-группы, с содержанием Au > 40 *г/т* и Ag > 1000 *г/т*. В тех случаях, когда содержание Au < 40 *г/т*, титриметрич. определение Au заменяют пробирным. В. Звенигородская

9Д144. **Спектрографический анализ кремнеземистых огнеупоров.** Vilnat J., Liodec N., Voinovitch I. A. Analyse des refractaires à base de silice par spectrographie quantitative. «Bull. Soc. franc. céram.», 1960, № 47, 107—116, V, XI (франц.; рез. англ., нем.).—Экспериментально проверено пять методик определения примесей в силикатах. Пробы смешивают с угольным порошком и вносят внутренний стандарт Ni или Cu. В одной из методик для сравнения берут линии Si. Во всех случаях источником возбуждения служит дуга постоянного тока; пробу испаряют из анода. В одном из методов применяют катодное возбуждение без угольного порошка и вносят окиси Ag или Co в качестве внутренних стандартов. При сравнении с данными хим. анализа установлено, что методика, разработанная лабораторией французского керамического общества, является лучшей. С Ni как внутренним стандартом построены, калибровочные кривые, позволяющие определить Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Pb, Mn, Sn, Cu, Co, B, Cr, V, Zn, Ba и Sr. Металлы Na, K и Li определяют пламеннофотометрич. методом. Получена высокая воспроизводимость результатов. При силе тока 25—30 *а* можно повысить чувствительность до 10^{-4}—10^{-5}%. По резюме авторов

9Д145. **Спектральный анализ ферросплавов. II. Определение микроколичеств свинца, меди и цинка в ферромарганце. III. Определение примесей в феррохроме.** Yokoyama Yû. Spectrographic determination of ferroalloys. II. Determination of microamounts of lead, copper and zinc in ferromanganese. III. Determination of impurities in ferrochrome. «Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ.», 1960, A12, № 5, 430—436 (англ.).—*II*. Куски ферромарганца измельчают в алмазной ступке до 100 меш и смешивают с графитовым порошком в отношении 1 : 1. Около 15 *мг* смеси помещают в канал графитового электрода глубиной 3 и диам. 2,5 *мм*. Спектры возбуждают при 10 *а* в прерывистой дуге постоянного тока при испарении из анода. Контрэлектрод, заточенный на конус, устанавливают на расстоянии 2,5 *мм*. Скважность разряда равна 1 : 2, частота прерывания разряда 6 *гц*. Спектры фотографируют в течение 25 сек. на спектрографе Q-24 при щели 10 μ. Аналитич. линиями служат: Pb 2833 — Mn 2830; Cu 3273 — Mn 3296; Zn 3302 — Mn 3296 Å. Содержание Mn предварительно определяют по линиям Mn 3296—Fe 3286 Å, считая сумму конц-ий Mn и Fe равной 95,5%. Градуировочные графики строят в интервале конц-ий 0,02—0,05% Pb, 0,02—0,06% Cu и 0,06—0,15% Zn в координатах ΔS, $\lg (C_X/C_{Mn})$. Ошибка анализа ±7% для Pb и Cu и 16% для Zn.

III. Поверхность образца феррохрома обрабатывают тонким напильником. Контрэлектрод из графита затачивают на усеченный конус и предварительно обжигают в дуге. Спектры возбуждают прерывистой дугой постоянного тока. При токе 9,5 *а*, частоте прерывания разряда 6 *гц*, скважности 1 : 7 и величине аналитич. промежутка 3,5 *мм* достигают максим. отношения полезного сигнала к фону и наилучшей воспроизводимости результатов. Спектры фотографируют 15 сек. спектрографом Q-24 при щели 10 μ. Конц-ии примесей определяют по следующим линиям в интервалах: 0,01—0,03% Cu 3273 — Cr 3295; 0,1—1,0% Ti 3372—Cr 3295; 0,3—2% Si 2506 — Cr 2504; 0,4—0,9% Mn 2798—Cr 2798 Å. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg (C_X/C_C)$. Содержание Cr в образцах предварительно определяют по линиям Cr 3295—Fe 3265 Å, исходя из среднего суммарного содержания Cr + Fe = 97,9%. Воспроизводимость анализа характеризуют ошибкой ±10%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 15, 61114. Б. Львов

9Д146. **Методы спектрального анализа при определении микропримесей в золоте высокой чистоты.** Храпай В. П. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 70—72.—Кратко описано применение разновидности глобульной дуги для анализа Au чистоты 99,999%. Навеску в кол-ве 500 *мг* сплавляют в графитовом стаканчике при 1100°. Повторно королек расплавляют на плоском конце угольного электрода и только потом получают спектр, снятый на одно место пластинки от пяти корольков. Чувствительность опре-

деления Ga, Zn, B, Cu, Bi, Pb, Ag, Fe, Si, Sn и Sb равна $1-2 \cdot 10^{-5}$%. Применяют также метод испарения при 2000° для концентрирования примесей на конце вспомогательного электрода (РЖХим, 1960, № 5, 17549). Чувствительность повышается до 10^{-6}%. Для расширения перечня определяемых элементов производят хим. концентрирование растворением золота и отделением его от примесей сернистым газом. Фильтрат упаривают, смешивают с угольным порошком, сушат, и примеси испаряют из кратера угольного электрода. Происходит частичная (до 25%) потеря примесей. Чувствительность анализа 10^{-4}—10^{-5}%. Более совершенный способ заключается в экстрагировании золота эфиром из солянокислых р-ров. Р-р упаривают досуха и остаток подвергают анализу. Г. Кибисов

9Д147. **Определение висмута, меди и свинца в электролитическом золоте методом квадратноволновой полярографии.** Itsuki Kamihiko, Nishino Kazuo. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 7, 557—561 (японск.; рез. англ.).—Bi, Cu, Pb отделяют от Au эфирной экстракцией и определяют в 1 н. HCl методом квадратноволновой полярографии. Другие примеси не мешают определению, так как в электролитич. Au содержатся в малых кол-вах. Предлагаемый метод выгодно отличается от других вариантов полярографич. анализа быстротой и меньшей затратой анализируемого материала. В. Лукьянов

9Д148. **Спектроаналитические исследования металлургического алюминия методом вращающегося электрода.** Török T., Szakacs O., Szabó Z. L. Spektralanalytische Untersuchungen von Hüttenaluminium mit Drehelektroden — Verfahren. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 367—371 (нем.).—Исследованы условия спектрального определения низких конц-ий Mg, Cu, Si, Fe, Ti и Zn в металлургич. Al. Изготовленный из пробы электрод диам. 18 и длиной 80 *мм* располагают горизонтально и мотором сообщают ему поступательно-вращательное движение с передвижением вдоль оси на 2 *мм* за 1 оборот. Контрэлектродом служит угольный стержень диам. 6 *мм*, заточенный на конус под углом 60°; величина дугового промежутка — 2,5 *мм*. Спектры возбуждают в поляризованной дуге переменного тока, представляющей собой комбинацию дуги Пфайльштикера с разрядом от искрового генератора Фейсснера. Поляризацию осуществляют поджигом дуги ВЧ-разрядом в один из полупериодов в момент максимума напряжения. Для этого применяют синхронный выключатель. Спектры фотографируют в течение 8 сек. при щели спектрографа 0,020 *мм*, токе 12 *а* и напряжении 220 *в*. Применяют безлинзовое освещение щели; расстояние источника от щели 320 *мм*. При включении пробы анодом точность результатов выше. Исследованы 3 скорости вращения электрода: 105, 7,5 и 3,7 об/мин. Точность измерений повышается с уменьшением скорости вращения. Достигнутая чувствительность сравнима с чувствительностью обычного метода спектрального анализа Al. В. Мосичев

9Д149. **Спектральное определение следовых количеств элементов в пробах катодного никеля.** Szakács O. Spektralanalytische Bestimmung der Spurenelemente in Kathoden — Nickel Proben. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 373—375 (нем.).—Эталоны готовят из 10%-ного р-ра чистого $NiSO_4$, в который вводят соответствующие кол-ва р-ров определяемых элементов. Пробу растворяют в HNO_3 (1 : 1) с последующим добавлением H_2SO_4 (1 : 2), а в эталонные р-ры вводят HNO_3 так, чтобы конц-ии ионов SO_4 и NO_3 были приблизительно одинаковы. Р-р в кол-ве 0,02 *мл* наносят на торец угольного электрода диам. 6 *мм*, сточенного в верхней части на высоте 4 *мм* до диам. 3,5 *мм*. Спектры возбуждают при 7—9 *а* в прерывистой дуге переменного тока при отношении импульса к паузе 1 : 6 и фотографируют средним спектрографом ИСП-22 со щелью 0,020 *мм* при безлинзовом освещении. На один и тот же участок фотопластинки фотографируют 3 спектра при экспозиции 3 × 30 сек. с дуговым промежутком 2,5 *мм* и при расстоянии источника от щели 322 *мм*. Анализ производят по наиболее чувствительным линиям УФ-области. Для сравнения выбраны линии Ni. Воспроизводимость метода характеризуют ошибкой ±5—10%. Чувствительность обнаружения Cu, Mg, Mn и Ag составляет $3 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-3}$%, Pb, Mo, Fe, Co и Al 10^{-2}%. Определение Pb производят из отдельной навески, так как одновременное определение возможно только с недопустимо большой ошибкой. В. Мосичев

9Д150. **Разработка методики экспрессного спектрального анализа основных мартеновских шлаков.** Шаталин А. А. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 78—79.—Краткое описание. Испытано семь способов введения в-ва в разряд, тип которого не указан. Наилучшая фотометрич. воспроизводимость получается при растворении шлака и применении фульгуратора. Также возможно брикетирование шлака с Cu-порошком или углем. Высокая фотометрич. воспроизводимость еще не обеспечивает построения градуировочных графиков и правильности анализа. Наиболее достоверные анализы получают для шлаков в пределах основности от 0,2 до 3,0. В этом случае средняя ошибка анализа менее ± 6%. Г. Кибисов

9Д151. **Количественное спектральное определение низких концентраций элементов в окиси тория.** Накадзима Т., Фукусима Х. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 10, 830—836 (японск.; рез. англ.).—Описано спектральное определение примесей 17 элементов в ThO_2 методом фракционного испарения с носителем. Из 13 различных типов носителей наибольшую интенсивность аналитич. линий дает AgCl при соотношении ThO_2 и AgCl, равном 96 : 4. Смесь образца с AgCl испаряют из канала графитового электрода, заточенного в форме рюмки и включенного анодом. Спектры фотографируют 4-призменным спектрографом фирмы Fuess в течение 30 сек. в области 2200—3550 Å при токе 12*а* и дуговом промежутке 4 *мм*. В качестве аналитических выбраны наиболее чувствительные линии. Приводимые градуировочные графики для B, Cd, Cr, Si, Co, Mg, Fe, V, построенные в координатах lg *I*, lg *C*, прямолинейны. Предел обнаружения B (в %) равен $5 \cdot 10^{-6}$; Be, Cd $1 \cdot 10^{-5}$; Mn, Ni, Pb $5 \cdot 10^{-5}$; Bi, Co, Fe, Mg, V $(1-2) \cdot 10^{-4}$; Cr и Si $5 \cdot 10^{-4}$; Al и Mo $1 \cdot 10^{-3}$ и P $2 \cdot 10^{-3}$. Воспроизводимость результатов анализа характеризуют ошибкой ± 20% для Al и Si и 3—8% для всех остальных элементов. Б. Львов

9Д152. **Анализ катализатора для реформинга бензинов. Определение платины в присутствии трехвалентного хрома после их ионообменного отделения друг от друга.** Palovčíková Magdaléna. Rozbor katalyzátora pre reformovanie benzínov. Stanovenie platiny vedla CrIII delením na iontomeniči. «Ropa a uhlie», 1960, 2, № 10, 302 (словацк.; рез. русск., англ.).—Метод сводится к избирательному поглощению Cr^{3+} катионообменивающей смолой из солянокислого р-ра, отмывке сорбента от платинохлористоводородной к-ты водой и последующему колориметрич. определению Pt. Cr десорбируют с колонки 3 н. р-ром HCl и определяют йодометрич. методом. Н. Полянский

9Д153. **Способ подготовки проб железных руд к спектральному анализу на редкие элементы.** Каплан Б. Я., Лифшиц Л. М. Авт. св. СССР 131540, 10.09.60.—Руду в смеси с SiO_2 перемешивают с 6-кратным кол-вом NH_4Cl и нагревают 20—30 мин. при 350° в фарфоровом тигле с крышкой. Полужидкую массу (благодаря образованию $FeCl_3$) нагревают до 500° при снятой крышке до окончания выделения дыма. Для удаления остатков $FeCl_3$ вносят вновь 1—1,5 *г* NH_4Cl и повторяют отгонку.

Остаток в-ва в тигле переносят в угольный электрод для спектрального анализа. Г. Кибисов

См. также: Разделение Zr — Hf 9В4, 9В41. Определение Na 9Н11, 9Н267, K 9Н11, 9Н267, Mg 9С99, Ca 9Н267, 9С99, Cu 9С73, Al 9Л293, Tl 9Н316, Sn 9Н12, Pb 9С74, V 9М240, U 9Б196, Fe 9Н164, Ni 9И333, 9М240, B 9М26, 9М123, CO_2 9Е48, Si 9С75, NO_2^- 9Н185, NO_3^- 9Н185, As 9Г105, 9Л292, O_2 9Е50—9Е52, 9И257, 9И258, 9С72; H_2S 9И351, SO_2 9И351, Cl 9Н108, Cl^- 9С97, H_2O 9Е45, 9Е48; $H_4[Fe(CN)_6]$ 9Н282; HF 9Е53. Анализ воды 9И257—9И259; морской воды 9Г111, 9Г112; углеродистых материалов 9Б141; минералов и горных пород 9Г9, 9Г13, 9Г52, 9Е48, 9К225; пиритных огарков 9К370

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

9Д154. **Применение ядерного магнитного резонанса к определению органических соединений.** Юкава Я. Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 10, 674—682 (японск.)

9Д155. **Анализ смесей органических веществ с помощью метода разностного спектрофотометрирования в инфракрасной области.** Плахов В. А., Коптюг В. А. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу». Томск, Томский ун-т, 1960, 122—123.—Применение методики снятия разностных спектров при колич. ИК-анализе смесей, получаемых непосредственно после проведения р-ции, позволяет определять небольшие (1—5%) кол-ва примесей. Метод заключается в том, что в луч сравнения 2-лучевого спектрофотометра (ИКС-14) вместо р-рителя помещают р-р в-ва, являющегося основным компонентом анализируемой смеси. При равенстве конц-ий р-ров этого в-ва в обоих лучах прибор записывает кривую поглощения примеси, по которому определяют ее содержание. Метод применен для анализа продуктов каталитич. изомеризации 1,8-дизамещенных нафталинов, содержащих Cl, Br и SO_2CH_3-группу. В. Плахов

9Д156. **Быстрый микроаналитический метод определения углерода и водорода во фторорганических соединениях.** Wood P. R. Rapid microanalytical method for determining carbon and hydrogen in fluoro-organic compounds. «Analyst», 1960, 85, № 1015, 764—765 (англ.).—При определении C и H во фторорганич. соединениях по описанному ранее методу (Belcher R., Goulden R., Microchemie, 1951, № 36/37, 679) NaF для поглощения SiF_4 помещают в спец. трубку из стекла Пирекс длиной 190 *мм*, наружным диам. 11 *мм*. Один конец трубки сужен (длина сужения 30 *мм*, наружный диам. 3,5 *мм*), другой — снабжен пробкой с конусом длиной 30 *мм*, оттянутым в сторону трубки для сожжения. Для предотвращения конденсации воды оба сужения и конус пробки заполняют Ag-ватой, а в сужение трубки дополнительно помещают Pt-проволоку. Трубку на 120 *мм* заполняют гранулированной NaF (пасту из порошка NaF и воды спекают при 110° и измельчают до размера зерен 10—14 меш), остальную часть трубки заполняют Ag-ватой. Трубку с NaF нагревают до 270 ± 10° печью, изготовленной из Al-стержня (диам. 25 *см*) и имеющей 2 отверстия — одно для трубки и другое для нагревательного электрич. элемента. Одно наполнение служит для ~200 определений. Точность определения C и H в соединениях, содержащих F, O, N, S и галоиды, ± 0,2%. М. В.

9Д157. **Определение азота методом непрерывного разложения и анализа.** Ferrari Andres. Nitrogen determination by a continuous digestion and analysis system. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 87, № 2, 792—800 (англ.).—Автоматизирована стадия разложения органич. соединений при определении N по методу Кьельдаля. В качестве сосуда для разложения используется автоматически вращающаяся трубка (Тр) из стекла Пирекс со стенками, образующими спиральный канал, обеспечивающий поступательное перемещение жидкости вдоль Тр при ее вращении. Длина Тр ~50 *см*, диам. ~4 *см*, внутренний диаметр спирального канала ~0,6 *см*. Тр обогревается трубчатой электропечью (ЭП) с зональным обогревом при 400—600°. Введение анализируемой пробы, окислительной смеси (ОС), отсасывание образующихся в реакционной смеси (РС) паров, удаление избытка ОС производятся с помощью спец. дифференциальных насосов. Для приготовления ОС к 1 *л* 50%-ной H_2SO_4 прибавляют 3,0 *мл* $HClO_4$ и 4,8 *мл* оксихлорида селена. Скорость минерализации в-ва регулируют, изменяя т-ру ЭП и скорость вращения Тр. По окончании окисления аликвотная часть РС отбирается на выходе из Тр, разбавляется водой и вводится в струю 26%-ного р-ра NaOH. Через полученный р-р пропускается очищ. воздух для выделения NH_3, который автоматически определяют фотометрически в виде индофенола (Russell J. A. «J. Biol, Chem.», 1944, 156, 457—461) после взаимодействия с C_6H_5ONa и NaClO или любым другим методом. Приведены результаты анализов протеина. Максим. отклонение ± 0,35%, продолжительность одного определения 9—18 мин. Н. Егорова

9Д158. **Определение малых количеств мышьяка в органических веществах.**—. The determination of small amounts of arsenic in organic matter. «Analyst», 1960, 85, № 1014, 629—643 (англ.).—Изучены 2 метода определения As в органич. соединениях (ОС): спектрофотометрич. определение при помощи молибденовой сини и определение на бумаге, пропитанной р-ром $HgCl_2$, по методу Гутцайта (Analytical Methods Committee, Analyst, 1930, 55, 102). Первый метод включает мокрое окисление ОС при помощи HNO_3, H_2SO_4 и $HClO_4$ (РЖХим, 1961, 4Д120). Если в пробе содержится > 1000 γ тяжелых металлов или много нерастворимого остатка, из реакционной массы отгоняют As в виде $AsCl_3$. Обычно р-р после окисления разбавляют 15 *мл* воды, кипятят, охлаждают до 70° и прибавляют 10 *мл* конц. HCl. Такую пробу или дистиллят $AsCl_3$ нагревают до 40°, прибавляют 2 *мл* 10%-ной тиогликолевой к-ты и, при комнатной т-ре, 1 *мл* р-ра 15 *г* KJ и 2,5 *г* аскорбиновой к-ты в 100 *мл* воды. Смесь переносят в делительную воронку (ДВ), содержащую немного $CHCl_3$, экстрагируют сначала 5 *мл*, а затем 2 *мл* р-ра 1 *г* диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в 100 *мл* $CHCl_3$. Экстракты собирают в другую ДВ, прибавляют 10 *мл* 1 н. H_2SO_4, хлороформный слой переносят в колбу, прибавляют 2 *мл* р-ра молибдата (250 *мл* 10 н. H_2SO_4 смешивают с 250 *мл* 7%-ного р-ра $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в воде, фильтруют, прибавляют 250 *мл* 4 н. $HClO_4$, разбавляют водой до 1000 *мл*) и отгоняют $CHCl_3$. Остаток выпаривают, закрыв колбу стеклянным конусом, до появления паров $HClO_4$, нагревают еще 1 мин., удаляют конус, промыв его предварительно водой, и снова нагревают до появления паров $HClO_4$. Опускают в колбу пробирку с холодной водой, играющую роль конденсатора, так, чтобы ее дно было на 5—10 *мм* выше уровня жидкости в колбе, и нагревают колбу 10 мин. на электроплитке при 250°. Колбу охлаждают, ополаскивают пробирку-конденсатор 7 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 2 *мл* воды, и выпаривают жидкость до объема 6—7 *мл* для удаления хлора. Р-р охлаждают, прибавляют 1 *мл* 0,03%-ного р-ра гидразинсульфата, разбавляют водой до 10 *мл*, нагревают 15 мин. на водяной бане, охлаждают и фотометрируют при 840 *мμ*. Метод пригоден для определения 1,5—5 γ As; для определения 0,5 γ As реактивы нуждаются в дополнительной очистке. Метод использован для определения As в табаке, сухом молоке и плазме крови. Ошибка определения 5—17% при содержании As 10—0,5 γ As соответственно. Метод Гутцайта пригоден для определения 0,5—5 γ As, более прост

и требует меньшей затраты времени. Первый метод более объективен и имеет все преимущества фотометрич. методов. Ю. Лянде

9Д159. **Быстрое открытие фтора в органических фторсодержащих веществах по несмачиваемости стекла.** Дубников Л. М., Чеботарев О. В. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 4, 511—516 (рез. англ.).—Для открытия F в органич. фторсодержащих в-вах в стеклянную трубку J-формы Клинского з-да марки Ц-32 диам. 5 *мм* вводят 0,7 *мл* 4%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$ (для легкогидролизующихся в-в — фторангидридов или в-в, содержащих группу CFH_2) или 2%-ного р-ра $KMnO_4$ (для трудногидролизующихся в-в — фторхлоридов или в-в, содержащих группу CF_3) в олеуме. Покачиванием трубки очищают поверхность стекла, добиваясь хорошего смачивания олеумом. В короткое колено трубки при комнатной т-ре вносят каплю исследуемого в-ва или его р-ра. Пробу перемешивают покачиванием трубки. В присутствии F сразу или через несколько минут (для фторхлоридов через 3—4 часа) наблюдается несмачиваемость стенок в коротком колене трубки. Для ускорения р-ции трубку нагревают до 50°. Открываемый минимум с $K_2Cr_2O_7$ 10—20, с $KMnO_4$ — 1—10 γ F в капле. М. Виталина

9Д160. **Минерализация органических веществ магнием. VIII. Элементарный углерод — источник ошибок при определении галогенов в органических веществах методом минерализации металлами.** Jeník J., Jureček M., Pátek V. Über den Magnesiumaufschluss organischer Substanzen. VIII. Elementarer Kohlenstoff als Fehlerquelle bei der Halogenbestimmung in organischen Verbindungen mittels Metallaufschlusses. «Collect. Czechosl. chem. Communs», 1960, **25**, № 5, 1450—1457 (нем.).—Исследовано мешающее влияние элементарного C (связанное с адсорбцией галогенидов на C), образующегося при разложении органич. в-ва, на результаты микроопределения галогенов методом восстановительной минерализации металлами (Mg, K) и последующего титрования анионов галогенов, а также влияние Fe на результаты определения J. 5—10 *мг* глюкозы разлагают при действии 0,5 *г* Mg обычным способом, реакционную массу обрабатывают уксусной к-той (при определении J) или смесью разб. H_2SO_4 и 0,5%-ного р-ра HNO_3, недолго кипятят (при определении Cl и Br), прибавляют известное кол-во стандартного р-ра галогенида K, р-р фильтруют и в фильтрате определяют ионы галогена аргентометрически. J определяли йодометрически после окисления J^- до JO_3^- действием Br_2 и восстановления его избытка по методу Кайнца. Установлено, что адсорбция ионов галогенов, приводящая к пониженным результатам, происходит только на крупных частицах C, тогда как колл. фильтрующаяся форма C при определении J окисляется под действием Br_2 до CO_2, а при определении Cl или Br дезактивируется солью $Fe(3+)$, прибавляемой при титровании по методу Фольгарда. Адсорбция на крупных частицах C устраняется прибавлением Al-соли к анализируемому р-ру тотчас после минерализации органич. в-ва с Mg (перед фильтрованием). При определении Cl и Br десорбирующе действуют также соли $Fe(3+)$. Небольшие кол-ва Fe, которые могут присутствовать в Mg, при определении J не мешают, при условии окисления J^- только после фильтрования р-ра. Сообщение VII см. РЖХим, 1961, 2Д137. К. Kamen

9Д161. **Определение двойной связи C=C в веществах с высокой упругостью паров.** Falk F. Bestimmung der C=C-Doppelbindung von Substanzen mit hohem Dampfdruck. «Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin», 1960, **2**, № 6, 359—363 (нем.).—Гидрогенизация легко летучих в-в обычными методами сопровождается большими потерями в-ва и не дает удовлетворительных результатов. Авторы модифицировали прибор для гидрогенизации, приспособив к нему кран от прибора Орса и спец. бюретку так, что р-р испытуемого в-ва и кол-ве 10^{-4} моля (в расчете на одну связь C=C) попадает в сосуд для гидрогенизации уже после эвакуации из него воздуха, заполнения его H_2 и внесения катализатора (приведен чертеж прибора). Гидрогенизацию ведут обычным образом и вычисляют кол-во двойных связей по расходу H_2. Ошибка определения $\pm$ 1—2%. Метод универсален. Приведена пропись определения для *н*-децена-1 и результаты определений для 11 в-в в различных р-рителях и с разными катализаторами. Ю. Лянде

9Д162. **Разделение некоторых легких углеводородов методом газо-адсорбционной хроматографии.** McKenna Thomas A., Jr, Ideman John A. Gas-solid chromatographic separation of some light hydrocarbons. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1299—1301 (англ.).—Методом газо-адсорбционной хроматографии при 91° на двух соединенных последовательно колонках длиной по 305 *см* и диам. по 0,6 *см* каждая (первая заполнена 22 *г* силикагеля с величиной частиц 60—80 меш, предварительно выдержанного в течение 1 часа при 310°, вторая — 52 *г* Al_2O_3, предварительно выдержанной в течение ночи при 110°) разделены углеводороды C_1 — C_4, содержащиеся в продуктах дегидрирования бутана. Газ-проявитель He пропускали со скоростью 100—200 *мл/мин*; объем пробы 0,25 *мл*. Перед проведением анализа колонку продували при 100° током He для удаления следов воды. Об отсутствии воды судили по окраске осушительной индикаторной трубки, содержащей драйерит (8 меш) и присоединенной к выпускной трубке детектора. Перед колонками присоединяли трубку, содержащую ~9 *г* аскарита (8—20 меш). Методом газо-жидкостной хроматографии на колонке длиной 915 *см*, заполненной пропиленкарбонатом (20,8 вес.%) и Al_2O_3, можно разделить указанную смесь при комнатной т-ре. Б. Колоколов

9Д163. **Гидрирование с целью идентификации ненасыщенных углеводородов при их анализе методом газовой хроматографии.** Smith Bengt, Ohlson Ragnar. Hydrogenation as an aid in the identification of unsaturated hydrocarbons by gas chromatography. «Acta chem. scand.», 1960, **14**, № 6, 1317—1324 (англ.).—Описан метод идентификации ненасыщ. углеводородов (ННУ), основанный на гидрировании (Г) фракций после их разделения методом газовой хроматографии, конденсации продуктов и повторном хроматографировании образовавшихся насыщ. углеводородов (НУ). После хроматографич. колонки помещают U-образную трубку, заполненную катализатором (PtO_2 — Fe) и охлаждаемую смесью твердая углекислота — ацетон, в которой происходит конденсация фракций ННУ. В этой же трубке проводят Г (1 мин., давление H_2 3 *кг/см²*), выдерживают 10 мин. при 80—90°, затем трубку присоединяют к входу во вторую колонку и хроматографируют полученные НУ. Для получения частично восстановленных алкадиенов ННУ гидрируют, не вынимая трубку из охлаждающей смеси, а после присоединения ко второй колонке погружают ее на 5—10 сек. в горячую воду (80—90°). Для получения частично восстановленных алкинов Г проводят, как в случае полного Г, но без нагревания. Изучены результаты полного и частичного Г 10 ННУ C_4 — C_6. При хроматографировании продуктов Г применяют колонки с хромосорбом (30—60 меш), содержащим 20% диметилсульфолана или β,β-оксидипропионитрила; т-ра колонки 25°; газ-проявитель — He. Э. Усова

9Д164. **Открытие одноосновных эфиров фосфорной кислоты превращением их в ингибиторы холинэстеразы.** Yurow Harvey W., Rosenblatt David H., Epstein Joseph. Detection of monobasic phosphorus acid esters by conversion to cholinesterase inhibitors. «Talanta», 1960, **5**, № 3—4, 199—204 (англ.; рез. нем., франц.).—Многие одноосновные к-ты пятивалентного фосфора превращаются при взаимодействии с кетоном (К) в ингибиторы холинэстеразы (I) — анти-

холинэстеразу (II). Это свойство использовано в новой капельной пробе на бумаге для открытия фосфорорганич. соединений (ФОС) указанного типа. I омыляет ацетилхолин (III), причем образуются холин и CH_3CO-OH, вызывающая изменение окраски индикатора бромтимолового голубого (IV) из синей в желтую. В присутствии II р-ция не идет и IV сохраняет синюю окраску. На бумагу наносят каплю р-ра ФОС в абс. CH_3OH и помещают на 5 мин. в шкаф при 125° для удаления CH_3OH. Затем бумагу вносят на 5 мин. в пары Кт в приборе (Wang S. C., Schueler F. W. «J. Chem., Educ.», 1949, 26, 323), в котором образуется Кт (10—40 *мг* Кт в мин.) и снова на 1 мин. в шкаф при 125° для удаления избытка Кт. Бумагу обрызгивают свежеприготовленным р-ром, состоящим из 1 ч. лошадиной сыворотки, содержащей I, 1 ч. 1,2%-ного водн. р-ра III и 0,4 ч. 2,5%-ного р-ра IV в 0,1 н. р-ре NaOH. Окрашенную в синий цвет бумагу помещают между двумя стеклянными пластинками. Через 30 мин. бумага желтеет и только в тех местах, где находится II, остаются синие пятна. Из 19 испытанных одноосновных к-т 17 открываются с помощью этой р-ции. ФОС другого типа, как правило, не реагируют. Чувствительность пробы 0,05—1,0 $\gamma/см^2$. Ю. Лянде

9Д165. **Использование катодно-лучевого полярографа при анализе взрывчатых веществ. III. Одновременное определение нитроглицерина и динитрогликоля.** Hetman J. S. The application of the cathode ray polarograph to the analysis of esplosives. III. Simultaneous determination of nitroglycerine and dinitroglycol. «Talanta», 1960, 5, № 3—4, 267—271 (англ.; рез. нем., франц.).—Разработан полярографич. метод одновременного определения нитроглицерина (I) и динитрогликоля (II) во взрывчатых смесях. На фоне KCl — NH_4Cl I образует три волны с E пика —0,35, —0,44 и —0,62 *в* (относительно Hg-анода), II образует две волны с E пика —0,44 и —0,62 *в*. На производных полярограммах пики хорошо разделяются, что позволяет одновременно определять I и II. В присутствии пиридина II не восстанавливается, а I образует волну при —0,27 *в*, что позволяет определять I в присутствии большого кол-ва II. 0,5 *г* пробы растворяют в 25 *мл* CH_3OH и доводят водой объем р-ра до 50 *мл*. 1 *мл* р-ра разбавляют до 10 *мл* фоном (10 *мл* 1 н. р-ра KCl, 50 *мл* 2 н. р-ра NH_4Cl и 40 *мл* воды, pH 6) и полярографируют от —0,15 и от —0,3 *в*. Для сравнения готовят стандартный р-р, содержащий в 50 *мл* 300 *мг* NH_4NO_3, 140 *мг* NaCl, 25 *мл* р-ра I в CH_3OH (2 *мг/мл*) и 6,25 *мл* р-ра II; 1 *мл* этого р-ра разбавляют фоном до 10 *мл* и полярографируют, как указано выше. Обсужден механизм восстановления I и II. Г. Прохорова

9Д166. **Гидролиз азотнокислых эфиров и аналитический контроль его.** Schulek E., Burger K., Fehér M. Über die Hydrolyse und analytische Kontrolle der Salpetersäureester («Nitrokörper»). «Z. analyt. Chem.», 1960, 177, № 2, 81—86 (нем.).—На основании определения азотсодержащих в-в в гидролизате исследован щел. гидролиз глицерин-тринитрата (I), пентаэритрит-тетранитрата (II), нитроцеллюлозы (III) и нитрокрахмала (IV). Азот в гидролизате содержится в виде NH_3, CN^-, NO_2^- и NO_3^-. Метод анализа такой смеси описан ранее (РЖХим, 1959, № 20, 71263). Пробу в-ва растворяют в этаноле, прибавляют р-р NaOH и NH_3 отгоняют из щел. среды, улавливают в процессе гидролиза ватой, пропитанной 1 н. HCl, а затем определяют, как было описано ранее (РЖХим, 1959, № 24, 86172). Из гидролизата отгоняют большую часть р-рителя, прибавляют борную к-ту, устанавливают pH 7—8 и отгоняют CN^-. Остаток разбавляют до объема 100 *мл*, в аликвотных частях определяют содержание NO_2^- и NO_3^- и вычисляют соотношение $(NO_3^-):(NO_2^-)$, которое составляет в среднем для II 1 : 0,83, для I и IV 1 : 2,14, для III 1 : 1,46. В отличие от I, III и IV, при гидролизе II не образуется CN^-. Ю. Лянде

9Д167. **Новый спектрофотометрический метод микроопределения эфиров серной кислоты в сульфатидных фракциях.** Witmer Frank J., Austin James H. A new spectrophotometric method for the micro determination of sulfuric acid esters in sulfatide fractions. «Mikrochim. acta», 1960, № 4, 502—509 (англ.; рез. нем., франц.).—Эфиры серной к-ты (ЭСК) в сульфатидных фракциях предложено определять по полосе поглощения при 8,02 μ, характерной для SO_4-группы. В качестве стандартного в-ва использован очищенный образец (~3% органич. S) ЭСК цереброзида. Обсуждено влияние возможных (в том числе P-содержащих) примесей. Подробно описана техника приготовления KBr-дисков из измельченного сухого остатка, образующегося после выпаривания р-ра смеси пробы с KBr в смеси $CHCl_3 — CH_3OH$ (2 : 1). В. Плахов

9Д168. **Определение альдегидов по образованию гемиацеталей.** Forrester J. S. Determination of aldehydes from hemiacetal formation. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 12, 1668—1670 (англ.).—Предложен метод определения алифатич. альдегидов (АА) в присутствии других поглощающих в-в, основанный на том, что равновесие р-ции образования гемиацеталя из АА и алифатич. спирта (АС) при повышении т-ры сильно сдвигается в сторону образования АА. Для определения АА снимают спектр стандартного и анализируемого р-ров АА в АС в интервале 250—300 *мμ* при двух т-рах и рассчитывают конц-ию АА по ф-ле $C_а = C_{ст} (A_{100°} - A_{25°}) / (a_{100°} - a_{25°})$, где $C_а$ и $C_{ст}$ — конц-ии анализируемого и стандартного р-ров, $A_{100°}$ и $A_{25°}$ — оптич. плотности анализируемого р-ра при 100 и 25°, $a_{100°}$ и $a_{25°}$ — то же для стандартного р-ра. При анализе р-ров $C_9H_{19}CHO$ в $C_{10}H_{21}OH$ (3—5 *г/л*) в присутствии маскирующего поглощение карбонильного соединения фенольного ингибитора абс. ошибка достигает 2—5%. Метод особенно рекомендуется для контроля непрерывных процессов, причем анализируемый р-р непрерывно пропускают через 2 термостатированные при разных т-рах кюветы, и прибор регистрирует величину $(A_{100°} - A_{25°})$, пропорциональную величине $C_а$. В. Плахов

9Д169. **Амперометрическое определение ацетальдегида с помощью солянокислого гидроксиламина.** Atta R. E. van, Harrison W. W., Sellers D. E. Amperometric determination of acetaldehyde with hydroxylamine hydrochloride. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 12, 1548—1550 (англ.).—Разработан амперометрич. метод титрования ацетальдегида (I) 0,1 *M* р-ром $NH_2OH \cdot HCl$, основанный на измерении тока восстановления оксима I при —1,25 *в* (относительно насыщ. к. э.) на капельном Hg-электроде. Метод пригоден для определения 1—100 ммолей I с точностью ±1%. Определению не мешают 5-кратные избытки C_2H_5OH, $C_2H_5OCOCH_3$ и CH_3COOH, а также примесь CH_3COCH_3 до 40% от кол-ва I. Оптимальные условия титрования: pH р-ра 5—6, конц-ия I 5 ммолей, предварительное продувание р-ра азотом в течение 5 мин. Г. Прохорова

9Д170. **К методике определения органических кислот методом распределительной хроматографии на силикагеле. Сообщение 3.** Пятницкий М. П., Кирач Л. И., «Уч. зап. Краснодарск. гос. пед. ин-та», 1959, вып. 24, 258—276.—Описан новый и наиболее простой способ приготовления зерненого силикагеля (ЗС) для хроматографич. разделения органич. к-т. 0,5 *кг* $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ растирают в ступке, с помощью ~800 *мл* воды переносят в колбу, растворяют при 100°, охлаждают и доводят уд. вес. р-ра водой до 1,21. Полученный р-р вливают в двойной объем H_2SO_4 (уд. в. 1,25) при т-ре ⩽40°; р-р при стоянии превращается в гель, в центре которого на другой день делают углубление до дна сосуда и накапливающийся маточный р-р выбирают пипеткой. После созревания в течение 4 суток гель медленно промывают ~80 *л* воды, оставляют под водой на ночь, промывают затем до нейтральной р-ции

по метиловому оранжевому и еще трижды, отцеживают воду через марлю и высушивают гель в фарфоровых чашках при 500°. На колонке с полученным ЗС разделена смесь янтарной, щавелевой, яблочной и лимонной к-т; стационарная фаза — 0,5 н. H_2SO_4, подвижная фаза — смесь C_4H_9OH — $CHCl_3$ (2 : 8). Получены такие же результаты, как при разделении на ЗС, приготовленном по методу Ишервуда (Isherwood F. A., «Biochem. J.», 1946, № 5, № 6, 40), и несколько лучшие, чем с ЗС, приготовленным по методу Нейша (Neish A. C., «Canad. J. Res. Sec. B, Chem. Sci.», 1949, vol. 27, 6). Установлено, что главным продуктом окисления фурана H_2O_2 является малеиновая к-та. Сообщение 2 см. РЖХим., 1958, № 7, 21228. Э. Усова

9Д171. **Применение манганата калия в количественном анализе. VI. Определение муравьиной кислоты и анализ смесей муравьиной, щавелевой и уксусной кислот.** Polak H. L. Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. VI. Die Bestimmung von Ameisensäure und die Analyse von Ameisensäure-Oxalsäure — Essigsäuregemischen. «Z. analyt. Chem.», 1960, 176, № 1, 34—38 (нем.).—Описаны три варианта метода определения HCOOH (I) окислением посредством K_2MnO_4 и метод анализа смеси I с щавелевой (II) и уксусной (III) к-тами. 1. К 25 *мл* 0,035 *M* р-ра I прибавляют твердую щелочь до конц-ии 1—3 *M* K_2MnO_4, смесь нагревают до 60° и выдерживают 45—90 мин. при этой т-ре. По охлаждении прибавляют KJ, подкисляют H_2SO_4 и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$, определяя избыток K_2MnO_4. Для определения в 10 раз меньшего кол-ва I р-р I в 2 *M* р-ре KOH окисляют посредством 30 *мг* K_2MnO_4 и выдерживают смесь 1—3 час. при 55°. 2. Приготовляют описанную выше смесь, после выдержки при 60° в течение 25 мин. к р-ру прибавляют 5 *мл* 0,02 *M* р-ра $KMnO_4$, нагревают еще 5—10 мин. и заканчивают анализ, как описано выше. 3. 16 *мг* I растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют KOH до конц-ии 1—3 *M*, 120 *мг* K_2MnO_4 и 100 *мг* H_2TeO_4 и выдерживают 1 час при 60°. Затем прибавляют еще 100 *мг* H_2TeO_4, и определяют избыток K_2MnO_4, титруя его потенциометрически 0,02 *M* р-ром арсенита. Все три варианта обеспечивают очень высокую точность определения. Р-ция идет по ур-нию $HCOOH + O \rightarrow CO_2 + H_2O$. Метод анализа смеси I, II и III основан на том, что II окисляется K_2MnO_4 только в кислой среде, а III не окисляется совсем. Сумму I, II и III определяют алкалиметрически. Для определения суммы I и II 10 *мл* р-ра с конц-ией I и II 0,055 *M* нагревают до 60° (1 час.) в щел. среде с 225 *мг* K_2MnO_4, р-р подкисляют H_2SO_4, охлаждают, через 5 мин. прибавляют KJ и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Содержание I определяют, нагревая до 60° (1 час.) 10 *мл* р-ра смеси к-т в щел. среде с 120 *мг* K_2MnO_4, по охлаждении р-р титруют 0,02 *M* р-ром арсенита в присутствии H_2TeO_4. Ошибка определения 0,7—0,8%. Сообщение V см. РЖХим, 1961, 6Д6. Ю. Лянде

9Д172. **Газо-жидкостная хроматография нэтерифицированных жирных кислот на колонках с полиэфирами, обработанными фосфорной кислотой.** Metcalfe L. D. Gas chromatography of unesterified fatty acids using polyester columns treated with phosphoric acid. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4745, 142—143 (англ.).—Методом газо-жидкостной хроматографии на колонках, содержащих полиэфиры, обработанные фосфорной к-той, разделены высшие жирные к-ты. Для разделения насыщ. и ненасыщ. к-т C_4 — C_{22} колонку заполняют смесью полиэфира диэтиленгликоля и адипиновой к-ты (25%), 85%-ной H_3PO_4 (2%) и Целита 545 (60—80 меш) (73%), предварительно обработанного к-той. Полиэфир растворяют в $CHCl_3$, прибавляют целит и H_3PO_4, и испаряют из суспензии р-ритель. Т-ра колонки 220—235°; при 180° на тех же колонках возможно разделение метиловых эфиров к-т. Неполное разделение стеариновой и олеиновой к-т устраняют увеличением длины колонки или изменением условий обработки полиэфира. Описанная стационарная фаза обеспечивает превосходное разделение и получение симметричных пиков для высших кислот. Э. Усова

9Д173. **Разделение предельных и непредельных жирных кислот C_4 и C_6 методом газо-жидкостной хроматографии.** Janák J., Dobiášová M., Vereš K. Trennung gesättigter und ungesättigter C_4 und C_6 Fettsäuren durch Gaschromatographie. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 6, 1566—1572 (нем., рез. русск.).—Описано разделение ряда предельных и непредельных жирных к-т и их эфиров с помощью трех неподвижных фаз, нанесенных в кол-ве 25 вес.% на Целит 545: полипропиленгликольадипата (Реоплекс 400), сквалана и силиконового эластомера Е 301. В качестве газа-проявителя применяли H_2. При разделении свободных к-т хроматографирование производили при 180—200°, при разделении эфиров — при 80—140°. Приведены уд. объемы удерживания изомасляной, масляной, метакриловой, винилуксусной, изокротоновой, кротоновой, капроновой, 4-гексеновой и 3-гексеновой к-т и их метиловых эфиров, а также пропионовой, акриловой и 2-гексеновой к-т. Обсуждено влияние положения и числа ненасыщ. связей на продолжительность элюирования и четкость разделения. K. Setínek

9Д174. **Идентификация органических веществ. XXXII. Идентификация и разделение алифатических первичных аминов в виде N-алкил-3,5-динитробензамидов.** Večeřa M., Voláková B., Kozákoyá M., Jureček M. Substanzen. XXXII. Identifizierung und Trennung aliphatischer primärer Amine als N-Alkyl-3,5-dinitrobenzamide. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 5, 1281—1286 (нем.; рез. русск).—Описан общий и простой метод идентификации первичных алифатич. аминов (АА) путем их превращения в соответствующие N-алкил-3,5-динитробензамиды (АДНБ) и определения их т-ры плавления, эвтектич. т-ры (ЭТ) смесей АДНБ с подходящими стандартами и показателя преломления (ПП) расплава АДНБ. При анализе смесей АА можно разделить отдельные АА в виде АДНБ методом хроматографии на бумаге и идентифицировать отдельные в-ва по значениям R_f. При макроанализе р-р 2,5 *г* АА в 25 *мл* $CHCl_3$ смешивают при охлаждении с 5 *г* 3,5-динитробензоилхлорида, смесь встряхивают 20 мин. с 20 *мл* 40%-ного р-ра K_2CO_3, через 12 час., хлороформный слой отделяют, водн. слой дважды экстрагируют 10 *мл* $CHCl_3$, хлороформные вытяжки высушивают безводн. сульфатом Na, фильтруют, выпаривают до объема 5 *мл*, осаждают АДНБ 20 *мл* бензина, осадок растворяют в миним. кол-ве горячей смеси C_6H_6 — C_2H_5OH (4 : 1) и осаждают АДНБ бензином или перекристаллизовывают его из водн. или конц. этанола. При микроанализе АДНБ получают так же, но берут 0,1 *г* АА и соответственно меньшие кол-ва реактивов. Т-ры плавления АДНБ определяют в блоке Кофлера, ПП — методом стеклянных порошков. Хроматографич. разделение смесей АДНБ осуществляют нисходящим методом на бумаге Ватман № 1, обработанной формамидом (I) с помощью смеси C_6H_6 — циклогексан (2 : 1), насыщенной I. АДНБ наносят в виде 1%-ных р-ров в C_6H_6 (иногда с добавкой диоксана) в объеме 1—2 *μл* и открывают их на хроматограмме, после обрызгивания 1%-ным этанольным р-ром α-нафтиламина, в УФ-свете или в дневном свете после 10-мин. облучения хроматограммы Hg-лампой. Для обрызгивания можно применять также свежеприготовленную смесь ацетона с 2 н. р-ром NaOH (1 : 1). Для АДНБ, полученных из АА C_1 — C_6, приведены т-ры плавления, ЭТ смесей АА с бензилом, ацетанилидом, фенацетином, бензанилидом, салофеном и значения ПП и R_f. АДНБ, полученные из смесей *н*-пропил- и изопропиламинов, *н*-бутил-, изобутил- и *втор*-бутиламинов и *трет*-бутил-, *н*-амил- и изоамиламинов, хроматографически

не разделяются. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1961, 1Д201. К. Kámen

9Д175. Полярографическое определение тиоэтаноламина и его дисульфида при совместном присутствии. Chevalier Edward C., Purdy William C. The polarographic determination of thioethanolamine and its disulfide in the presence of one another. «Analyt. chim. acta», 1960, 23, № 6, 574—576 (англ.; рез. франц., нем.).—Описан прямой полярографич. метод определения тиоэтаноламина (I) и его дисульфида (II) при совместном присутствии. В буферном р-ре (pH 7,4) I образует волну с $E_{1/2}$ 0,42 *в* (относительно насыщ. к. э.); значение $E_{1/2}$ для II на 200 *мв* более отрицательно. На волне II наблюдается максимум, который исчезает при прибавлении 2 капель 0,2%-ного р-ра желатины. Диффузионный ток пропорционален конц-ии в интервале конц-ий $2 \cdot 10^{-5}$—10^{-2} *M* (I) и $7,5 \cdot 10^{-6}$—$7,5 \cdot 10^{-3}$ *M* (II). Ошибка определения $< 2\%$. Определение II возможно в присутствии 100-кратного избытка I с ошибкой $< 5\%$. Установлено, что в данных условиях I быстро окисляется до II под действием воздуха, поэтому перед внесением I в электролизер необходимо тщательно продувать фон азотом. Г. Прохорова

9Д176. Количественное определение тиомочевины, меченной S^{35}. Бухаров И. Н., Сысоева Е. С. В сб. «Методы получения и измерения радиоакт. препаратов.» М., Атомиздат, 1960, 205—210.—Предложены методы броматометрического и меркуриметрич. определения тиомочевины (I) как нерадиоактивной, так и меченной S^{35} при содержании ее в пробе в кол-ве 5—9 *мг*. По первому методу к 8—12 *мл* р-ра, содержащего ~0,6 *мг/мл* I, прибавляют 10 *мл* воды, 6 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 1,3—1,5 *мл* 1%-ного р-ра KJ, 1 *мл* 0,6%-ного р-ра крахмала и титруют 0,01 н. бромидброматным р-ром со скоростью 30 капель в 1 мин. (последние 5—6 капель прибавляют со скоростью 2 капли в 1 мин.). Аналогично проводят контрольный опыт. Ошибка определения ± 0.02—0,6%. По второму методу к р-ру исследуемой пробы с содержанием ~0,6 *мг/мл* I прибавляют 2—3 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,15), 1 *мл* 0,01 н. р-ра NH_4SCN, 2—3 капли насыщ. р-ра железо-аммонийных квасцов и титруют 0,01 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ до исчезновения красной окраски. Аналогично проводят контрольный опыт. Ошибка определения ±0,5%. Б. Колоколов

9Д177. Кинетика разложения дитиокарбаматов в растворах гидроокиси натрия. Wroński Mieczysław. Kinetyka rozkładu dwutiokarbaminianów w roztworach wodorotlenku sodowego. «Zesz. nauk. Uniw. łódzk.», 1959, Ser. 2, № 6, 121—128 (польск.; рез. нем.).—Установлено, что р-ция гидролиза дитиокарбаматов (I) в щел. р-рах проходит по схеме: $RNHCSS^- + OH^- \rightleftarrows RN:C(S^-)S^- + H_2O$; $RN:C(S^-)S^- \rightarrow RNCS + S^{2-}$. Для определения I пробу разбавляют водой до 100 *мл*, подкисляют 1 н. H_2SO_4 по метиловому оранжевому и удаляют H_2S пропусканием тока воздуха в течение 5 мин. Затем прибавляют 5 *мл* 8 н. H_2SO_4 и титруют 0,1 н. р-ром J_2 в присутствии крахмала, или прибавляют ацетатный буферный р-р (pH 5) и титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ в присутствии дифенилкарбазона. В последнем случае титруются также ионы SCN^-. Для определения суммы I, S^{2-} и CS_3^{2-} пробу разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* 8 н. H_2SO_4 и титруют 0,1 н. р-ром J_2. Отдельно определяют CS_3^{2-} фотометрически (РЖХим, 1957, № 21, 70301). Для определения суммы $(C_2H_5)_2NCSS^-$ и S^{2-} пробу разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют буферный р-р (pH 5) и титруют р-ром J_2. Другую пробу подкисляют 2 *мл* 8 н. H_2SO_4 в закрытой колбе, в которой создают разрежение, через 5 мин. прибавляют 20 *мл* 1 н. NH_4OH, 80 *мл* воды и титруют S^{2-} 0,05 н. р-ром *о*-оксимеркурибензоата Na в присутствии тиофлуоресцеина. На основании результатов описанных анализов вычислены константы скорости гидролиза для NH_2CSS^-, $C_6H_5NHCSS^-$ и $C_2H_5NHCSS^-$. Н. Туркевич

9Д178. Цериметрия в неводных средах. Rao G. Prabhakar, Murthy A. R. Vasudeva. Cerimetry in nonaqueous media. «Z. analyt. Chem.», 1960, 177, № 2, 86—89 (англ.).—Описан метод титрования этилксантогената калия (I) р-ром $Ce(NO_3)_4 + NH_4NO_3$ в ацетонитриле (II). Титр р-ра устанавливают йодометрически, он устойчив в течение нескольких дней. Пробу I растворяют в II и титруют 0,05 н. р-ром по $Ce(NO_3)_4$ до появления желтой окраски титруемого р-ра. При титровании I окисляется до диксантогена. При конц-ии I $\leqslant 3 \cdot 10^{-4}$ *M* ошибка определения ±1,5%. При больших конц-иях I получаются пониженные результаты. Л. Быкова

9Д179. Определение стирола в виде псевдонитрозита. Šedivec V., Flek J. Bestimmung des Styrols als Pseudonitrosit. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 5, 1293—1301 (нем., рез. русск.).—Разработан простой полярографич. метод определения стирола (I), основанный на взаимодействии I с $NaNO_2$ в среде лед. CH_3COOH (II), в результате которого образуется полярографически активный псевдонитрозит стирола (III) (α-нитрозо-β-нитроэтилбензол), дающий характерную полярографич. волну, высота которой пропорциональна конц-ии III; $E_{1/2} = -0,27$ *в*. Подробно исследованы условия р-ции и найдены условия, обеспечивающие количественное образование III в р-ре, пригодном для полярографии. Избыток $NaNO_2$ понижает выход III. Оптимальная т-ра р-ции 20 ± 3°, продолжительность 15—20 мин.; по истечении этого времени необходимо прибавить CH_3COONa до pH 4. Пробу, содержащую 0,25—25,0 *мг* I, растворяют в II, объем р-ра доводят до 25 *мл*; 10 *мл* этого р-ра смешивают при 20 ± 3° с 0,5 *мл* 33%-ного р-ра II, через 15—20 мин. прибавляют 5 *мл* 50%-ного р-ра CH_3COONa, 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатина и доводят водой объем р-ра до 25 *мл*. В течение 10 мин. через р-р пропускают N_2 и полярографируют в интервале от 0 до —0,45 *в*. Метод пригоден для определения 0,01—10,0 *мг* I. Максим. ошибка анализа ± 3%. Определению не мешает даже большой избыток алифатич. и ароматич. углеводородов (за исключением бутадиена и углеводородов типа винилбензола) и их галоидопроизводных, спиртов, кетонов, сложных эфиров и альдегидов. Акрилонитрил и метилакрилат не мешают при 10- и 2-кратном избытке соответственных фенолов, при содержании > 5%, необходимо предварительно отделять от I промыванием р-ром NaOH. К. Kámen

9Д180. Хроматография на бумаге продуктов конденсации фенолов с формальдегидом после предварительного образования азокрасителей. Reich G., Barthel W., Müller L. Über die Papierchromatographie formaldehydkondensierter Hydroxyaryle nach vorheriger Kupplung zu Azofarbstoffen. «Z. analyt. Chem.», 1960, 177, № 4, 274—277 (нем.).—Методом хроматографии на бумаге изучены продукты конденсации (ПК) 2-нафтола, 2-нафтол-6- и 2-нафтол-3,6-дисульфо-кислот с формальдегидом, применяющиеся в качестве синтетич. дубителей. ПК превращают в азокрасители действием диазосоединения, и хроматографируют красители или хроматографируют ПК и превращают в красители на хроматограмме. В первом случае 25 *мл* р-ра сульфаниловой к-ты (7,5 *г* в 1 *л*) смешивают с 2 *мл* р-ра $NaNO_2$ (50 *г* в 1 *л*) и 4,5 *мл* полученного р-ра прибавляют в 1 *мл* р-ра продукта конденсации (2 г в-ва в 100 *мл*). С помощью 2 н. р-ра NaOH pH смеси доводят до 9 и берут для хроматографирования 30 р-ра. В качестве элюирующего р-ра применяют органич. слой смеси *н*-C_4H_9OH—CH_3COOH—H_2O (4:1:5), к 100 *мл* которого добавляют 10 *мл* этиленгликоля; бумага — Шлейхер и Шюлль 2040 *a*. Хроматограммы можно проявлять также с помощью смесей *н*-C_4H_9OH — 14 н. NH_4OH (3 : 1) и *втор*-C_4H_9OH — 9 н. NH_4OH (7:3). Приведены значения R_f для перечисленных ПК и соответствующих азокрасителей. Э. Ус

9Д181. **Хроматография ароматических изомеров. XIV. Об отношении между величинами дипольмомента и относительного объема удерживания изомерных фенолов.** Franc J. Chromatographie aromatischer Isomeren. XIV. Über die Beziehung zwischen der Grösse des Dipolmoments und dem Relativen Elutionsvolumen isomerer Phenole. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 6, 1573—1579 (нем., рез. русск.).—Установленные ранее для хроматографии на бумаге и жидкостной хроматографии на колонках зависимости между величиной дипольного момента и хроматографическим поведением органич. соединений на примере ряда фенолов распространены на их поведение при газовой хроматографии. Выводы сделаны на основании данных, приведенных различными авторами и касающихся относительной продолжительности элюирования при разделении изомерных фенолов в различных условиях. Линейное отношение, выявленное сравнением значений $\lg q$ в зависимости от величины дипольмомента, выражено ф-лой $\lg q = C + k\mu$, где q — относительный объем удерживания, C и k — константы, зависящие от т-ры и характера стационарной фазы, μ — суммарное значение дипольмомента, вычисленное по значениям дипольмоментов отдельных групп. Установлено, что значение константы C при замещении фенола на каждую CH_3-группу повышается на одинаковую величину (ΔC_{CH_3}), увеличивающуюся с возрастанием т-ры и уменьшающуюся с увеличением полярности неподвижной фазы. Значение постоянной k, пропорциональное различию значений времени удерживания, увеличивается с повышением полярности неподвижной фазы. Установлена и графически изображена зависимость между значениями ΔC_{CH_3} и k. Вышеприведенная ф-ла справедлива также для фенолов с замещенными OH-группами (анизолов, фенетолов и др.), она позволяет вычислять относительные объемы удерживания ароматич. изомеров и облегчает идентификацию неизвестных компонентов. Часть XIII см. РЖХим, 1961, 2Д152.
J. Veneček

9Д182. **Новая капельная реакция на различные производные нитробензола.** Anger V. Eine neue Tüpfelreaktion auf verschiedene Nitrobenzolderivate. «Mikrochim. acta», 1960, № 5—6, 827—830 (нем.; рез. англ., франц.).—Некоторые производные нитробензола (ПНБ) окисляют в присутствии сплава Деварда (СД) дифенилбензидин (I), причем образуется краситель дифенилбензидиновый синий (РЖХим, 1960, № 18, 73159). Р-ция может быть использована как капельная проба для открытия ПНБ. В пробирку помещают 0,5 *мл* р-ра 1 *мг* I в 10 *мл* 80%-ной H_2SO_4, прибавляют 1 каплю пробы и 1 каплю суспензии 10 *мг* порошка I в 10 *мл* воды и погружают пробирку в кипящую воду. В присутствии ПНБ через 1—5 мин. развивается синяя окраска, которую сравнивают с окраской, возникающей при контрольном опыте. Открываемый минимум ПНБ 5—10 γ. Реагируют *п*-хлорнитробензол, 1-хлор-4-нитробензол-2-сульфокислота, 3-нитросалициловая к-та, *о*- и *п*-нитрофенолсульфокислоты, *о*- и *п*-нитроанилины, *п*-бромнитробензол, 2,4-динитрохлорбензол, *о*- и *п*-нитрофенолы, 2,4-динитрофенол, пикриновая к-та, 2,4-динитроанилин, *п*-нитро-*о*-толуидин, 2,2'-динитрометилендифениламин, *п*-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразины, 3,4-динитроацетанилид, *п*-динитробензол, *п*-нитрофениларсоновая к-та. Не реагируют нитробензол, *о*-нитротолуол, *м*-динитробензол, 2,4,6-тринитротолуол, *о*-хлорнитробензол, 1,4-дихлорнитробензол, 4-хлор-2-нитротолуол, *м*-нитроанилин, 2,4-динитродифениламин, *п*-нитробензальдегид, *п*-нитробензойная к-та, ангидрид 3-нитрофталевой к-ты, *о,о'*- и *п,п'*-динитрофенилдисульфиды.
Ю. Лянде

9Д183. **Спектрофотометрическое определение флексона 3Ц и других производных *п*-фенилендиамина.** Hilton C. L. Spectrophotometric determination of flexzone 3C and other *p*-phenylenediamine derivatives. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 12, 1554—1557 (англ.).—Предложен метод определения производных *п*-фенилендиамина — антиоксидантов (А), применяющихся в производстве резины. 2 *г* пробы резины экстрагируют 16 час. этанолом или метанолом и доводят объем экстракта до 100 *мл*. К 5 *мл* р-ра прибавляют 2 *мл* окисляющего р-ра (ОР) (в 1 *л* этанольного р-ра 0,5 *г* $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$, 4,66 *г* KCl, 10 *мл* 0,5 н. HCl и 250 *мл* H_2O). Если при этом возникает красная окраска р-ра, что свидетельствует о присутствии ди- или тетраалкилпроизводного *п*-фенилендиамина, то прибавляют 2 *мл* 0,125 н. HCl и этанол до объема 25 *мл*; если окраска не возникает, то прибавляют еще 18 *мл* ОР. Затем спектрофотометрируют полученный р-р (устойчивый в течение 30 мин.) при 400—750 *мμ*. По спектру определяют тип и кол-во А. Для р-ров, получающихся из 27 А (в том числе из наиболее эффективного А — флексона 3Ц, N-фенил-N'-изопропил-*п*-фенилендиамина), приведены значения λ(макс.) и коэф. поглощения при λ(макс.), а также характерные кривые поглощения. Относит. ошибка ± 3%. Определению мешают дитиокарбамат и тиурамсульфид.
В. Плахов

9Д184. **Определение пентозанов. Часть 5. Фотометрическое определение фурфурола в присутствии 5-оксиметилфурфурола.** Bethge Per-Olof, Eggers Jürgen H. Determination of pentasans. Part 5. Colorimetric determination of furfural in the presence of 5-hydroxymethylfurfural. «Svensk papperstidn.», 1960, **63**, № 21, 745—748 (англ.; рез. шведск., нем.).—Изучены и сравнены два фотометрич. метода определения фурфурола (I) в присутствии 5-оксиметилфурфурола (II): анилиновый (РЖХим, 1959, № 1, 1039) и стандартный орциновый (Johansson A. «Svensk Papperstidn.», 1952, **55**, 820) методы. Показано, что первый метод более чувствителен; он рекомендован для проб с низким содержанием I и II. Второй метод более удобен для анализа дистиллятов Толленса нормального состава. Ошибка обоих методов ~2—3%. Предыдущую часть см. РЖХим, 1959, № 9, 31106.
В. Плахов

9Д185. **Газо-жидкостная хроматография азотсодержащих гетероциклических соединений. I. Разделение и анализ хинолиновых и высших пиридиновых оснований и индолов методом газо-жидкостной хроматографии.** Janák J., Hřívnáč M. Gaschromatographie stickstoffhaltiger heterocyclischer Verbindungen. I. Thennung und Analyse von Chinolin- und höheren Pyridinbasen sowie Indolen durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 6, 1557—1565 (нем., рез. русск.).—Описан анализ ряда гетероциклич. соединений методом распределительной газо-жидкостной хроматографии. В качестве неподвижных фаз (НФ) применяли полипропиленгликольадипат (Реоплекс 400), Апиезон L и силиконовый эластомер (полисилоксан — E-301) на Целите 545 (20—30% НФ). Разделения проводили при 200°, применяя в качестве газа-проявителя H_2. Приведены уд. объемы удерживания хинолина и 7 его гомологов, изохинолина и 2 его гомологов, 3-триметилпиридинов, 2,3,5,6-тетраметилпиридина, 2 метилэтилпиридинов, индола и 4 метилиндолов, нафталина и 5 его гомологов, дифенила, аценафтена, окиси дифенилена и флуорена. Обсуждено влияние положения и числа заместителей на величину поляризации молекулы, вызванной присутствием гетероатома в молекуле и влияние величины этой поляризации на сорбцию для каждой из примененных неподвижных фаз. Приведены примеры применения этого метода для анализа фракций каменноугольной смолы.
K. Setinek

9Д186. **О поведении какодиловой кислоты на ионообменных смолах.** Baumgärtel E. Über das Verhalten von Kakodylsäure an Ionenaustauscherharzen. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 20, 468 (нем.).—Установлено, что при ионообменной хроматографии на

Н-форме вофатита F какодиловая к-та (I) превращается в катион $[(CH_3)_2As(OH)_2]^+$, который реагирует с кислотными группами ионообменной смолы (ИС) и связывается ими. При хроматографировании I на К-форме ИС такая р-ция не имеет места и I не удерживается ИС. Б. Колоколов

9Д187. **Одновременное определение тетранитрата пентаэритрита и циклотриметилентринитрамина.** Hetman J. S. Simultaneous polarographic determination of pentaerythritol tetranitrate and cyclotrimethylenetrinitramine. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 12, 1699—1701 (англ.).—Описан полярографич. метод одновременного определения тетранитрата пентаэритрита (I) и циклотриметилентринитрамина (II) на фоне, содержащем 30 *мл* пиридина, 7 *мл* 1 *М* р-ра KNO_3, 35 *мл* 2 *М* р-ра NH_4NO_3 и 28 *мл* воды (pH 7,6). В указанном фоне I образует волну с $E_{1/2} = 0{,}27$ *в* (относительно Hg-анода), II — с $E_{1/2} = -0{,}85$ *в*. Линейная зависимость между высотой волны и конц-ией наблюдается в широком интервале конц-ий I и II. Определению не мешают нитроцеллюлоза, ClO_4^-, 2-нитродифениламин, *м*-нитротолуол, этиленгликольдинитрат. Определению II мешают динитротолуол, тринитротолуол; определению I мешают тринитротолуол, тринитрат пентаэритрита и нитроглицерин (III). Для определения I в присутствии III содержание III предварительно определяют на фоне, содержащем 10 *мл* 1 *М* р-ра KCl, 50 *мл* 2 *М* р-ра NH_4Cl и 40 *мл* воды. В указанных условиях I выпадает в осадок и определению III не мешает. Длительность определения I и II 15—20 мин., ошибка $\leqslant 1\%$. Г. Прохорова

9Д188. **Амперометрическое определение глюкозы, фруктозы и сахарозы без наложения внешней электродвижущей силы.** Michalski E., Czarnecki K., Ignaczak M. Amperometric determination of glucose, fructose and saccharose at zero applied potential. «Talanta», 1960, **5**, № 3—4, 137—140 (англ.; рез. нем., франц.).—Разработан метод определения глюкозы (I), фруктозы (II) и сахарозы (III), основанный на их окислении ионами Ce^{4+} в среде 1 н. $HClO_4$ при 60° и последующем амперометрич. титровании избытка Ce^{4+} оксалатом натрия на Pt-электроде без наложения э. д. с. К анализируемому образцу прибавляют двойной избыток 0,15 н. р-ра соли Ce^{4+} в 1 н. $HClO_4$ и нагревают на водяной бане при 60° в течение 35—45, 45 и 50 мин. для I, II и III соответственно. После охлаждения р-р титруют амперометрически 0,15 н. р-ром оксалата Na в 1 н. $HClO_4$. Ошибка анализа $< 0{,}2\%$ при определении нескольких *мг* сахаров, $< 0{,}5\%$ для кол-в ~ 1 *мг* и $< 0{,}9\%$ для кол-в < 1 *мг*. Г. Прохорова

9Д189. **Спектрофотометрическое определение фукозы.** Нарасаки Т., Кавамура С. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 10, 889—891 (японск.)

9Д190. **Определение камфоры.** Matsubara Yoshiharu, Wakabayashi Syoji, Morita Minoru. «Korē кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1250—1251, A68 (японск.; рез. англ.).—При определении камфоры оксимным методом (ОМ) точный результат анализа может получить только искусный экспериментатор, так как конечная точка при обратном титровании неясна. Для усовершенствования ОМ авторы обратили особое внимание на описанный ранее метод определения кетонов и альдегидов (РЖХим, 1959, № 14, 49306) и попытались применить его для определения камфоры. Меняя р-ритель, конц-ию реагента и т-ру р-ции при применении названного метода, авторы установили, что после внесенных улучшений этот метод проще, требует меньшей затраты времени и точнее, чем обычный ОМ. И. Нефёдова

9Д191. **Применение N-этилимида малеиновой кислоты для фотометрического определения аминокислот.** Peizker Z. Anwendung des N-Äthylmaleinimids zur kolorimetrischen Bestimmung von Aminosäuren. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 5, 1514—1518 (нем., рез. русск.).—Дитиокарбаминокарбоновые к-ты, полученные взаимодействием аминокислот (АК) с CS_2, дают с N-этилимидом малеиновой к-ты (I) в щел. среде в присутствии ионов CN^- красную окраску (РЖБХ, 1958, № 12, 14651), интенсивность которой подчиняется закону Бера при конц-ии АК до 10^{-4} *М*. 0,5 *мл* р-ра АК и 0,5 *мл* 0,07 *М* р-ра $Na_2B_4O_7$ смешивают при комнатной т-ре с 1 *мл* 1%-ного р-ра CS_2 в ацетоне, через 30 мин. прибавляют 2 *мл* 0,07 *М* р-ра $Na_2B_4O_7$, продувают 3 мин. N_2 для удаления CS_2, к р-ру прибавляют 0,2 *мл* 5%-ного р-ра KCN и добавляют воду до объема 5 *мл*. К 0,5 *мл* полученного р-ра прибавляют 0,5 *мл* воды, 1 *мл* 0,1 *м* р-ра I и 0,2 *мл* этанольного р-ра KCN и через 1 час фотометрируют при 510 *мμ*. Приведены коэффициенты экстинкции 22 АК, сильно различающиеся между собой. При помощи описанного метода можно определить 5—500 γ АК в 1 *мл* р-ра. Средняя ошибка определения ±3,36%. Ионы Cu^{2+} и Hg^{2+} мешают, так как образуют с АК стабильные комплексы. V. Tomášek

9Д192. **Анализ смеси аминокислот методом газожидкостной хроматографии.** Melamed N., Renard M. Analyse de mélanges d'acides aminés par chromatographie gazeuse. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 4, 339—346 (франц., рез. англ.).—Методом газо-жидкостной хроматографии разделены и количественно определены смеси α-моноаминомонокарбоновых к-т в виде метиловых эфиров (МЭ) соответствующих α-хлорпроизводных. Смесь аминокислот обрабатывают трехкратным по весу кол-вом конц. HCl и конц. HNO_3, смесь нагревают 1 час на кипящей водяной бане, охлаждают, экстрагируют полученные хлоркислоты эфиром и превращают их в МЭ с помощью диазометана. МЭ хроматографируют на двух последовательно соединенных колонках длиной 2 *м*, заполненных полиэтиленгликолем и смесью силиконовое масло — стеариновая к-та соответственно, при т-ре 130° и при скорости газа-проявителя H_2 2,0—2,6 *г/час*. Данным методом разделены глицин, аланин, α-аминомасляная к-та, валин, норвалин, лейцин, изолейцин и норлейцин. Э. Усова

9Д193. **Нингидрин в качестве реагента для N-метиламинокислот.** Russell D. W. Ninhydrin as a reagent for N-methyl-amino acids. «J. Chromatogr.», 1960, **4**, № 3, 251—252 (англ.).—Разработан способ открытия и определения первичных аминокислот (ПАК) и N-метиламинокислот (МАК) методом хроматографии на бумаге Ватман № 3 ММ с помощью смеси *трет*-бутиловый спирт — NH_4OH (уд. в. 0,90) — H_2O (20 : 1 : 4). Для колич. определения хроматограмму обрызгивали 1%-ным р-ром нингидрина (I) в н-бутаноле, предварительно доведенным до pH 7 0,05 *М* фосфатным буферным р-ром, и выдерживали при 105° ∼30 мин. (РЖХимБХ, 1957, № 1, 394). Пятна отрезали, элюировали, и р-ры фотометрировали при 570 *мμ*. Для открытия аминокислот бумагу слегка обрызгивали смесью равных объемов 0,33%-ного р-ра I в *трет*-бутаноле и смеси лед. CH_3COOH — вода — пиридин (1 : 5 : 5) и выдерживали при 100—110° 10—15 мин. ПАК и МАК открываются в виде пурпурных пятен. Открываемый минимум 0,01 μмоля. МАК открываются в виде слабо окрашенных пятен, появляющихся при обрызгивании хроматограммы р-ром I в *н*-бутаноле, содержащем 2% лед. CH_3COOH и насыщенном водой. И. Вин

9Д194. **Спектральный анализ продуктов на основе поливинилхлорида. Часть II. Эмиссионный спектральный анализ.** Bennett W. J., Law E. M. Spectroscopic analysis of polyvinyl chloride compounds. Part II. Emission spectrographic analysis. «Appl. Spectroscopy», 1960, **14**, № 4, 101—103 (англ.).—Описано применение эмиссионного спектрального метода для определения стабилизаторов и наполнителей в продуктах на основе полихлорвинила. Неорганич. часть, составляющ

5—15% в навеске продукта, отделяют от органич. части, как описано ранее (РЖХим, 1960, № 22, 88379). Оставшийся порошок смешивают с CuO (внутренний стандарт), брикетируют в таблетку с графитовым порошком; отношение компонентов 1 : 19 : 20. Таблетку помещают поверх специально обработанного графитового стержня (анод). Верхний электрод — графитовый стержень с конусообразным концом. Спектры Al, Cu, Pb, Si, Ca, Sb возбуждали с помощью универсального генератора и регистрировали на спектрографе с дифракционной решеткой. Эталоны готовили смешением приготовленных стабилизаторов и наполнителей, содержащих основные соли Pb, глинозем, $CaCO_3$, Sb_2O_3 с CuO, и брикетировали с графитовым порошком, как указано выше. Предложенный метод имеет удовлетворительную чувствительность и точность определения.
Б. Талалаев

9Д195. **Анализ пластификаторов методом микроадсорбционной хроматографии.** Copius-Peereboom J. W. The analysis of plasticizers by micro-adsorption chromatography. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 4, 323—328 (англ.).—Изучена возможность разделения и идентификации 16 пластификаторов (Пл) (эфиров фосфорной, фталевой, лимонной, адипиновой, себациновой и стеариновой к-т) методом хроматографии на пластинках, покрытых слоем силикагеля (0,3 *мм*), содержащего гипс и 0,005% водорастворимого флуоресцентного индикатора Ультрафор. На стартовую линию наносят 10 *μл* 5%-ного р-ра исследуемого в-ва в эфире, элюируют Пл смесью изоокта — этилацетат (I) (9 : 1), бензол — I (19 : 1) или дибутиловый эфир — гексан (4 : 1) и затем открывают пятна Пл в УФ-свете. Приведены значения R_A (относительно дибутилсебацината) для 16 Пл. Для облегчения идентификации Пл, особенно в случае их неполного разделения на хроматограммах (Хр), рекомендованы 9 р-ров реактивов и указаны окраски, появляющиеся при их взаимодействии с различными Пл при обрызгивании проявленных Хр. Рекомендованы следующие реактивы: 10%-ный этанольный р-р фосформолибденовой к-ты (Хр после обрызгивания этим р-ром нагревают 20 мин. при 100°); 20%-ный этанольный р-р резорцина, содержащий $ZnCl_2$ (Хр нагревают 10 мин. при 150° после обрызгивания реактивом, обрызгивают 4 н. H_2SO_4, нагревают 20 мин. при 120° и обрызгивают 40%-ным р-ром KOH); 20%-ный этанольный р-р тимола (Хр после обрызгивания реактивом нагревают 10 мин. при 90°, обрызгивают 4 н. H_2SO_4 и нагревают 10—15 мин. при 120°); 1 н. этанольный р-р KOH (реактив только на цитраты; Хр после обрызгивания реактивом нагревают 15 мин. при 60°; после обрызгивания 50%-ным р-ром мочевины образуются пятна с сильной флуоресценцией в УФ-свете); 20%-ный этанольный р-р ванилина (Хр нагревают 10 мин. при 80°, обрызгивают 4 н. H_2SO_4, нагревают 30 мин. при 110°); 2%-ный этанольный р-р 2,6-дихлорхинонхлоримида (Хр обрызгивают реактивом и через 2—3 часа 2%-ным р-ром буры); смесь 1%-ного р-ра $KMnO_4$ и 2%-ного р-ра Na_2CO_3 (1 : 1) (окраска появляется через 1—2 часа); смесь $(CH_3CO)_2O$ с 50%-ной H_2SO_4 (1 : 2) (Хр нагревают 10 мин. при 80°); 0,5 н. этанольный р-р KOH (Хр нагревают 15 мин. при 60° и обрызгивают затем р-ром *n*-нитродиазобензола).
Б. Колоколов

См. также: раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск. Биологическая химия) и **рефераты:** Функциональный анализ 9Е52. Определение спиртов 9И346; галоидопроизводных 9И340; элементоорганич. соединений 9И344, 9М246, 9М247; углеводов 9И259, 9Н365; аминокислот 9Е39, 9Н256; алкалоидов 9Л235. Анализ лекарственных в-в 9Л77, 9Л287—9Л324; твердых горючих ископаемых 9М125, 9М126; нефтепродуктов 9Л298, 9М239—9М243, 9М246—9М249; пищевых продуктов 9Н7—9Н15, 9Н106—9Н108, 9Н122—9Н129, 9Н155, 9Н163, 9Н164, 9Н167, 9Н185, 9Н316; масел и жиров 9Н420—9Н423; эфирных масел 9Н474, 9Н475, 9Н478; пластмасс 9П8; лаков и красок 9П256; каучука 9П346

Е. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ.

ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

9Е1. **Достижения в области новых приборов и инструментов,** 1959 г. Francis Howard J., Jr. Progress in equipment and tools: 1959. «Microchem. J.», 1960, 4, № 3, 387—396 (англ.).—Обзор. Библ. 104 назв.

9Е2. **Аналитические весы.** Dhont J. H. De analytische balans. «Chemie en techniek», 1960, 15, № 12, 591—594 (гол.).—Обзор.

9Е3. **Установка для исследования парамагнитного электронного резонанса на частотах метрового диапазона.** Эльстинг О. Г. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 64—66.—Описана установка повышенной чувствительности, использующая частоты ~300 *Мгц*. Исследуемое в-во помещается в ненастроенный контур, индуктивно связанный с генератором; чувствительность в $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ моль кристаллич. дифенилпикрилгидразила определена при отношении сигнала к шуму 2 : 1.
Резюме автора

9Е4. **Термостатированный постоянный магнит для ядерного магнитного резонанса при высокой разрешающей способности.** Evans B. A., Richards R. E. Temperature-controlled permanent magnet for high-resolution nuclear magnetic resonance. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 9, 353—355 (англ.).

9Е5. **Компенсационное устройство для спектрофотометра.** Mach Otakar. Kompensační zařízení ke spektrofotometru. «Chem. listy», 1960, 54, № 4, 379—383 (чешск.; рез. русск., нем.).—Предложено усовершенствование системы фотометрирования проходящего света в советском спектрофотометре УМ-2. С этой целью селеновый фотоэлемент заменен вакуумным фотоэлементом СЦВ-3. Ток в фотоэлементе модулируют переменным магнитным полем, что позволяет использовать для усиления фототока недорогой усилитель переменного тока.
M. Ryba

9Е6. **Метод измерения толщины кювет для абсорбционных измерений в инфракрасной области.** Montilla J. Metodo de medida de espesores de celulas de absorción para infrarrojo. «An. Real soc. esp. fís. y quim.», 1960, A56, № 3-4, 105—108 (исп.; рез. англ.).—Описан новый интерферометрич. метод измерения толщин жидкостных кювет для исследования ИК-спектров. Метод основан на прямом измерении сдвига интерференционных полос в интерферометре Майкельсона. Точность 0,0002 *мм* и не зависит от толщины кюветы.
Л. Грибов

9Е7. **Коротко- и длинноволновый однопамповый ультрафиолетовый осветитель.** Изюмский С. И. «Докл. Межвуз. научн. конференции по спектроскопии и спектр. анализу.» Томск, Томский ун-т, 1960, 92—93.—Для исследования мелких и редких включе-

ний минералов в пробах создан УФ-осветитель, обеспечивающий последовательную работу лампы ПРК-4 в режимах тлеющего (λ(макс.) 254 *мμ*) или дугового (λ(макс.) 365 *мμ*) разрядов со светофильтрами УФС-1 и УФС-3. За время определения характеристик люминесценции и при быстром чередовании тлеющего и дугового разрядов изменение спектрального излучения лампы незначительно и не мешает работе.

Л. Грибов

9E8. Микрофотометр для рентгеноструктурного анализа с автоматической регистрацией. Вустер В. А. «Кристаллография», 1960, 5, № 5, 788—794.—Разработана конструкция микрофотометра для измерения интенсивности отражений на рентгенограммах от порошков, монокристаллов, текстур, а также от в-в с неупорядоченным расположением атомов или молекул. Прибор может быть использован для изучения спектрограмм, кинематограмм и т. п. В приборе использован принцип разделения светового пучка по Добсону (G. M. B. Dobson. «Proc. Roy. Soc.», 1923, A54, 248). Свет от лампы проходит через оптич. модулятор и направляется то к исследуемой пленке, то к нейтр. клину. Интенсивность светового пучка измеряется фотоэлементом. Выходной сигнал возникает в результате неодинаковой интенсивности обоих пучков света. При помощи спец. электронной схемы и сервомотора интенсивность световых пучков поддерживается одинаковой. Тахогенератор, соединенный с сервомотором, вырабатывает выходной сигнал, пропорциональный скорости сервомотора. Перо самописца через определенные интервалы отмечает перемещение каретки в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Перемещение пера контролируется микровыключателями. Для изучения текстур имеется поворотный столик. Для нахождения интегральных интенсивностей каретка может колебаться относительно двух осей. Точность измерения интенсивности на описанном приборе составляет 5%.

А. Бабад-Захряпин

9E9. Приспособление для возвратно-поступательного перемещения образца в рентгеновской порошковой камере. Northrop David A. Translating device for an X-ray powder camera. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 10, 1160 (англ.).—Для получения равномерного распределения интенсивностей дифракционных линий от порошковых образцов в камере General Electric, кроме вращения образца, осуществлено его возвратно-поступательное перемещение перпендикулярно направлению первичного рентгеновского пучка. Перемещение образца производится кривошипно-шатунным механизмом. Вращение шатуна осуществляется червячной парой. Для вращения образца и его перемещения используется один мотор.

А. Бабад-Захряпин

9E10. Прибор для расшифровки рентгенограмм поликристаллических веществ триклинной системы. Нудельман С. Л. «Кристаллография», 1960, 5, № 5, 819—823.—Разработан метод применения прибора для расшифровки рентгенограмм поликристаллич. в-в ромбич. и моноклинной систем, а также для расшифровки рентгенограмм от в-в триклинной системы. Для этого квадратичная форма в функции параметров обратной решетки для триклинной системы разбивается на отдельные слагаемые, соответствующие индексам *h*00, 0*k*0, 00*l*, *hk*0, *h*0*l* и 0*kl*. Слагаемые, соответствующие первым трем комбинациям индексов, могут быть расшифрованы, так же как в случае ромбич. системы. Другие 3 слагаемых расшифровываются раздельно аналогично случаю моноклинной системы (РЖХим, 1960, № 6, 21219). Затем на основании известных зависимостей между параметрами прямой и обратной решеток определяются параметры прямой решетки. Процесс расшифровки рентгенограмм от в-в триклинной системы подробно описан на примере расшифровки дебаеграммы от $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

А. Бабад-Захряпин

9E11. Торсионные магнитные весы с компенсацией смещения образца постоянным током. Севастьянов Б. К., Харахашьян Э. Г. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 135—137.—Описаны торсионные весы для измерения крутящих моментов $1 \cdot 10^{-4}$—10 *дн см*. Весы позволяют определять магнитные моменты в широком диапазоне т-р вплоть до гелиевых. Положение образца в поле фиксировано с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ рад.

Резюме авторов

9E12. Торсионные магнитные весы с компенсацией смещения образца переменным током. Севастьянов Б. К. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 137—139.—Описаны торсионные весы для измерения магнитного момента в широком диапазоне т-р вплоть до гелиевых. Ориентация образца в магнитном поле фиксирована с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ рад. Рассеянные магнитные поля не влияют на точность измерений. Весы позволяют измерять крутящие моменты от $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ до 4 *днсм*.

Резюме автора

9E13. Исследование точных измерений вязкости, выполненных методом падающего шарика. Измерение вязкости в цилиндрической трубке неодинакового диаметра. Kawata Michio, Kurase Kimio. «Тюо кэйрё кэнтэйсё хококу. Rept. Centr. Inspect. Inst. Weights and Measures, Tokyo», 1960, 8, № 4, 50—55 (японск.; рез. англ.).—Исследовано, как влияет на результаты измерения вязкости применение при расчете выражения для среднего эффективного диаметра трубки $D = \Sigma_{m=1}^{n} D_m/n$ для тех случаев, когда диаметр трубки неодинаков в различных её сечениях. Была измерена вязкость жидкости при постоянной т-ре в 8 цилиндрич. трубках с различным изменением диаметра каждой трубки по ее длине. Установлено, что если непостоянство диаметра $D - D_m/D$ составляет $\sim 0,1$, то вязкость при условии введения величины *D*, может быть измерена с точностью $\sim 0,1\%$.

А. К.

9E14. Стержневой вискозиметр с коническим зазором. Tollenaar D. A bar viscometer with conical annulus. «J. Colloid Sci.», 1960, 15, № 4, 381—383 (англ.).—Приводится расчет для нового варианта вискозиметра с цилиндрич. стержнем, падающим сквозь узкий концентрич. канал, наполненный исследуемой жидкостью. В этом варианте прибора канал имеет конич. форму с малым углом наклона стенок к оси. Для силы *F*, приложенной к стержню, среднего напряжения сдвига τ_m у поверхности стержня и среднего градиента скорости D_m выводятся следующие ф-лы: $F = (2\pi r v \eta h/r_1 - r_2)[\ln(r_1 - r/r_2 - r)]$; $\tau_m = (v\eta/r_1 - r_2)[\ln(r_1 - r/r_2 - r)]$; $D_m = (v/r_1 - r_2)[\ln(r_1 - r/r_2 - r)]$, где r, r_1, r_2 — соответственно радиусы стержня и концов канала, v — скорость падения стержня, η — вязкость, h — длина канала. Конич. форма канала, по словам автора, обеспечивает лучшую центрировку стержня.

А. Кислинский

9E15. Вискозиметр с катящимся шариком для структурированных жидкостей. Scott Blair G. W., Oosthuizen J. C. Rolling-sphere viscometer for structured liquids. «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, 11, № 8, 332—334 (англ.).—Предлагается для исследования тиксотропных и др. структурированных жидкостей вискозиметр, в котором диаметр катящегося шарика намного меньше диаметра трубки с исследуемой жидкостью. Эту трубку, наклоненную под углом θ, поворачивают после каждого опыта вокруг ее оси на небольшой угол с тем, чтобы для следующего опыта была использована жидкость с ненарушенной структурой. Прибор погружен в водяной термостат. Расчет вязкости η ведется по ур-нию $F = A\eta v = {}^4/_3\pi r^3(\varrho_b - \varrho_1)\sin\theta - B\varrho_1 v^2$, где v — скорость движения шарика, r, ϱ_b — соответственно его радиус и плотность, ϱ_1 — плотность исследуемой жидкости, A, B — константы, причем при $v < 3$ *см/сек* принимается $B \simeq {}^1/_2\pi r^2$; при больших v значение $B > {}^1/_2\pi r^2$. Показано, на смесях глице-

рии — вода и образцах обезжиренного молока, что между F и v существует пропорциональная зависимость. Графич. сравнением данных с результатами, полученными на вискозиметре Оствальда, подтверждена справедливость допущения $B \approx {}^1/_2\pi r^2$. Приведены графики результатов измерения вязкости обезжиренного молока и молока с введенным в него ферментом, выполненные на данном вискозиметре и на других приборах. А. Кислинский

9E16. **Применение ультразвуковых вискозиметров в полимерных процессах.** Wotring A. W., McAveeney T. B. Applying ultrasonic viscometers to polymer processes. «ISA Journal», 1960, **7**, № 10, 67—69 (англ.).— Ультразвуковой вискозиметр-пробник (УВП), работающий по принципу погружения вибрирующей пластинки в исследуемый образец (РЖХим, 1955, № 1, 740), дает мгновенную и точную информацию о кинематич. вязкости ν полимерных р-ров, расплавов и дисперсий. По своему физ. характеру измерения ν равносильны измерениям в обычных вискозиметрах при бесконечном градиенте скорости. Поэтому УВП практически нечувствителен к вариации мол. веса неньютоновых систем — конц. р-ров и расплавов. Зато он с большой точностью реагирует на изменения конц-ии, скажем, в процессе полимеризации, на изменение состава мультифазных систем (напр., при эмульсионной или суспензионной полимеризации) и т. д. С. Френкель

9E17. **Тангенциально смещаемая пластинка как инструмент определения релаксации и вязкости при неустановившемся потоке.** Колташев Н. Г. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 168—174.— Предложен новый способ определения на эластометре Вейлера — Ребиндера (Вейлер С. Я., Ребиндер П. А. «Докл. СССР», 1945, 49, 354) периода релаксации T и вязкости η для структурированных систем в неустановившемся потоке. С помощью графика «время — усилие» из ур-ния Максвелла, написанного для конечных изменений, вычисляется T, а из него находится η по ф-ле $\eta = ET$, где E — модуль сдвига. Приводятся для модели солидола результаты определения η, найденные на эластометре Вейлера — Ребиндера 3 способами и на ротационном вискозиметре Сирля. Первые 3 результата практически одинаковы и резко отличаются от последнего. А. Кислинский

9E18. **Указатель уровня сжиженных газов.** Бевилогуа Л. Л., Ланге Ф. К. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 144—145.—Предложен прибор для измерения уровня сжиженных газов. Для указания уровня жидкости используется понижение давления в замкнутой системе, вызванное конденсацией газа-наполнителя в омывающейся жидкостью части системы. Резюме авторов

9E19. **Использование манометров Мак-Леода при комнатной температуре для измерения давления газов с высокой критической температурой.** Bixler H. J., Michaels A. S., Parker R. B. Use of McLeod gauges at room temperature for gases with high critical temperatures. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, **31**, № 10, 1155 (англ.).—Известно, что обычный манометр Мак-Леода (ММЛ) дает вполне надежные результаты при измерении давления газов, критич. т-ра которых значительно ниже комнатной. Вместе с тем применение его в случае легко конденсирующихся газов и паров приводит к значительным ошибкам. В этой связи сделана попытка оценить применимость ММЛ при измерении давления CO_2, SF_6, CH_3Cl и др. путем использования следующей методики. Небольшой объем газа (~1 *см*³) при сравнительно высоком давлении расширяют путем подсоединения большого (~ 1200 *см*³) эвакуированного объема. После выдержки в течение ~ 30 сек. для установления равновесия измеряют давление ММЛ обычным способом и производят пересчет по закону Бойля — Мариотта. Начальные давления газа определяют точно при помощи жидкостного манометра и катетометра. Показано, что экспериментальные значения давлений отличаются от расчетных менее чем на 4%. Э. Финкель

9E20. **Ультравысоковакуумная система с масляным диффузионным насосом и с незамораживаемой ловушкой.** Wiesendanger H. U. D., Pasternak R. A. An ultra-high vacuum system using an oil-diffusion pump with a non-refrigerated isolation trap. «Experientia», 1960, **16**, № 10, 467—468 (англ.; рез. нем.).— В вакуумной системе с трехступенчатым масляным диффузионным насосом и с неохлаждаемой ловушкой, заполненной активированным алюмогелем, был получен вакуум 10^{-9}—10^{-10} *мм* рт. ст. Скорость откачки ловушки для H_2 14—24 *л/сек* при давл. 10^{-6}—10^{-8} *мм* рт. ст. Кратко описана методика активирования алюмогеля. Описанная система применялась при изучении взаимодействия H_2 и N_2 с Mo. А. Бабад-Захряпин

9E21. **Плутониевый радиоактивный ионизационный манометр.** Хавкин Л. П. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 101—106.—Приводится методика расчета радиоактивного ионизационного манометра, у которого радиоактивное в-во равномерно распределено по внутренней поверхности цилиндрич. анода. Обнаружено, что характеристика такого манометра с тонкослойным плутониевым источником нелинейна вследствие вылета из источника атомов отдачи, и найден метод линеаризации его рабочей характеристики. Описан безопасный в эксплуатации радиоактивный ионизационный манометр с плутониевым источником, имеющий линейную характеристику в диапазоне 10^{-3}—100 *мм* рт. ст. Приводятся результаты градуировки его по некоторым газам, а также полуэмпирич. ф-ла для расчета относительной чувствительности радиоактивных манометров по разным газам. Резюме автора

9E22. **Получение сверхнизких давлений в стеклянных установках сорбцией газов напыленными пленками титана.** Мартинсон Е. Н. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 109—113.—Описаны аппаратура и методика получения давл. $1 \cdot 10^{-9}$—$5 \cdot 10^{-10}$ *мм* рт. ст. запылением Ti стенок стеклянных объемов, предварительно обезгаженных прогревом при откачке паророртутными насосами. Показано, что величина предельного вакуума в объемах, запыленных Ti, существенно снижается при использовании для предварительной откачки паромасляных насосов с обычными ловушками, охлаждаемыми жидким азотом. Резюме автора

9E23. **Диафрагменно-емкостный манометр для измерения давления жидкости порядка 25 *мм* рт. ст.** Lodge A. S. Low-compliance diaphragm-capacitance gauge for measurement of liquid pressures of the order of I in. water. «J. Scient. Instrum.», 1960, **37**, № 11, 401—403 (англ.).—Предлагается конструкция диафрагменно-емкостного манометра, предназначенного для измерения давления вязких жидкостей. Манометр используется как нуль-инструмент путем подачи противодавления воздуха, компенсирующего прогиб диафрагмы. Чувствительность составляет несколько десятых *пф* на 1 *мм* водн. ст. Линейность характеристики $\geqslant$ 2% в диапазоне давлений от 12 до 25 *мм* водн. ст. Приведено общее описание конструкции прибора и его основные характеристики. Э. Финкель

9E24. **Омегатрон с неоднородным магнитным полем.** Леонтьев Н. И., Удовиченко Ю. К., Максимов М. З. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 97—99.—Проведен расчет разрешающей способности и экспериментально исследован омегатрон с неоднородным магнитным полем, спадающим вдоль радиуса по параболич. закону. Экспериментально показано, что в омегатроне, который применяется для масс-спектрометрич. измерений, целесообразно иметь

максим. спад поля в рабочем объеме анализатора 3—4%. Резюме авторов

9E25. Термоэлементы платино-родий — платина. Lacroix Roger. Termoelementy platynarod — platyna. «Pomiary, automat., kontrola», 1960, 6, № 9, 344—346 (польск.).—Установлено, что разница характеристик термопар PtRhPt, исследованных Национальным Бюро Стандартов (НБС) США и Национальной физической лабораторией Великобритании, связана с тем, что НБС получены данные для термопар с несколько заниженным содержанием Rh в сплаве PtRh (9,96—9,97 вместо 10% и 12,8 вместо 13%). Б. Каплан

9E26. Новая солнечная печь. Конструкция и принцип действия. Marcus Rudolph J., Wohlers Henry C. A new solar furnace. Design and operation. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 10, 825—826 (англ.).—Изготовлена солнечная печь, используемая в качестве источника света с λ 3000—3500 A при исследованиях фотохим р-ций. Зеркало печи представляет собой параболлоид диам. ~65 *см* из Co — Cr — W-сплава (стеллит). Отражающая способность зеркала в области 3000—8000 A 60—70%; размер Солнца в фокусе 2,2 *мм*. Зеркало установлено на спец. приспособлении, следящем за движением Солнца. В области фокуса помещается реакционная ячейка из кварца. Приведены данные по механизму восстановления Ce (IV) из перхлората в водн. р-ре. А. Бабад-Захряпин

9E27. Компрессор для работ с ценными газами. Аульхорн В. О., Бевилогуа Л. Л., Кнорн М. Г. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 143—144.—Описан компрессор с продувочным пространством ~5 *см*³ и с вредным подсосом, не превышающим 10 *см³/ч*. Компрессором были достигнуты давления до 40 *ат*, производительность ~250 *л/ч* при 10 *ати*. Резюме авторов

9E28. Малогабаритный лабораторный гидравлический пресс на 1 *кт*. Верещагин Л. Ф., Семерчан А. А., Исайков В. К., Рябинин Ю. Н. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 93—95.—Описан гидравлич. пресс на 1 *кат*, рабочее давление в цилиндре применялось до 5 *кат*. Измерялись потери на трение между цилиндром и поршнем пресса. Резюме авторов

9E29. Мультипликатор для исследований при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. Шаховской Г. П. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 95—97.—Описан мультипликатор для проведения различных исследований при сверхвысоких давлениях до 30 *кат* и высоких т-рах — до 1500°, с использованием как жидкости, так и газа в качестве передающей давление среды. Рабочий объем мультипликатора при максим. давлении составляет 100—120 *см*³. В канал мультипликатора может быть введено до 10—12 электроизолированных проводов, необходимых при проведении исследований. Приведено краткое описание методики измерения давлений и т-р во время исследований непосредственно в канале мультипликатора. Резюме автора

9E30. Исследования интенсификации электролизеров. I. Цилиндрический электролизер с тангенциальным притоком электролита. Regner A., Roušar I. Studie über die Intensifizierung der Elektrolyseure. I. Zylinderförmiger Elektrolyseur mit tangentialem Elektrolytenzufluss. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 4, 1132—1142 (нем.; рез. русск.).—Произведена оценка безразмерных критериев, при помощи которых можно описать ход электролиза у процессов, скорость которых определяется диффузионной поляризацией. Этот способ применен к обработке измерений, полученных на цилиндрич. электролизере с тангенциальным притоком электролита. Получены расчетные ф-лы, которые позволили сравнить электролизеры с коаксиальным и тангенциальным притоком электролита. В последнем случае достигается значительное повышение интенсивности перемешивания, а следовательно, и бóльшие предельные токи. M. Ryba

9E31. К вопросу об эквивалентной электрической схеме озонатора. Ястребов В. В. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 11, 2393—2395 (рез. англ.).—Предложена эквивалентная электрич. схема озонатора с диэлектрич. барьерами, позволяющая моделировать работу озонатора как электрич. прибора; полученные при ее помощи осциллограммы тока охватывают основные типы осциллограмм, наблюдавшихся ранее для реальных озонаторов. Резюме автора

9E32. Осмометр с малым объемом камеры для быстрого измерения осмотического давления. Bruss D. B., Stross F. H. A small-volume high-speed osmometer. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 11, 1456—1458 (англ.).—Для измерения осмотич. давления с целью определения мол. веса полимеров в малых пробах разработан прибор новой конструкции, позволяющий быстро проводить измерения с объемом р-ра < 10 *мл*. Прибор состоит из массивного корпуса, изготовленного из нержавеющей стали, в боковых стенках которого устроены концентрич. круглые желобки, удерживающие мембрану. Р-р вводится посредством шприца через капиллярную трубку диам. 1,6 *мм* в центральную трубку диам. 3 *мм*. Другая капиллярная трубка диам. 0,5 *мм* служит для измерения. Оба капилляра ввинчиваются в корпус с герметизацией тефлоновыми прокладками. Весь прибор помещают в резервуар с р-рителем. Приведены кривые калибровки и экстраполяции до бесконечного разведения для полистирола. Сравнение полученных результатов с данными ранее описанных методов приводит к хорошему совпадению. Б. Анваер

9E33. Быстродействующий диализер для малых образцов. Cabib E., Algranati I. D. A rapid dialyser for small samples. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4748, 409—410 (англ.).—Ячейка диализатора изготовлена из листового плексигласа толщиной 1 *мм* в виде квадрата со стороной 6,2 *см*. В квадрате имеются прорези в виде 4 равнобедренных треугольников. На поверхность квадрата наматывается трубка из целлюлозы. Один конец трубки заглушается, а через другой вводится р-р, после чего герметизируется и этот конец трубки. Ячейка с р-ром опускается в 1000-*мл* стакан с соответствующей жидкостью. При помощи моторчика, эксцентрикового водила и груза производится непрерывное перемещение ячейки в стакане. Эффективность ячейки при диализе 1 *M* р-ра сукрозы при 20° сопоставлена с эффективностью других приспособлений. Показано, что процесс диализа ускоряется в несколько раз при применении описанной ячейки. А. Бабад-Захряпин

9E34. Простой способ изготовления точных гомогенизаторов. Drášil Vladimír, Soudek Dušan. Jednoduchý způsob zhotovení přesných homogenizátorů. «Chem. listy», 1960, 54, № 4, 385—387 (нем.; рез. русск., нем.).—Описаны изготовление пробирок для гомогенизации и поршней для гомогенизаторов из технич. Дентакрила, при котором поршни отливают прямо в пробирке для гомогенизации. При этом можно получить поршни диаметром всего на 10—20 μ меньше, чем внутренний диаметр пробирки. Для предохранения пробирок от растрескивания предлагается покрывать их полиэтиленовой оболочкой. M. Ryba

9E35. Адсорбционная установка с автоматическим калориметром для измерения теплот адсорбции паров. Муттик Г. Г., Фролов Б. А. «Тр. Дальневост. фил. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим.», 1960, вып. 4, 83—87.—Описаны калориметр и адсорбционная установка, с помощью которых были определены изотермы адсорбции и теплоты адсорбции ряда углеводородов на крупнозернистом силикагеле КСК-2. Калориметр построен с постоянным теплообменом и с автоматически управляемой оболочкой. Приведены схемы устройства

калориметра, его измерительного и управляющего устройств и адсорбционной установки.

А. Монаенкова

9Е36. **Дилатометр для исследования пористых материалов в условиях переменной температуры и влажности.** Лифанов И. И., Стрелков П. Г. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 5, 76—80.—Описан дилатометр, позволяющий исследовать образцы пористых тел небольших размеров в условиях переменной т-ры и влажности. Оптимальные размеры образцов 10—40 *мм* в длину и 8—15 *мм* в поперечном размере. Оценена разрешающая способность прибора при исследовании объемных изменений. Приведены примеры измерения скачков размера при замораживании влажного и воздушно-сухого бетонных образцов.

Резюме авторов

9Е37. **Генератор для образования аэрозолей с низкой концентрацией дисперсной фазы.** Chaikin Saul W., Wilbur Arthur C. Generator for low concentrations of aerosols. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 2, 52 (англ.).—Генератор состоит из горизонтального поворотного диска, медленно вращаемого синхронным электродвигателем (15 об/час) через редуктор с передаточным числом 50 : 1, стеклянного аспиратора типа вентури и перевернутой стеклянной бутыли, соединенной с ротационным вакуум-насосом. На верхней поверхности диска выточены V-образные канавки глубиной 1 *мм*, с углом при вершине 60°; диаметр наибольшей канавки 190 *мм*. К всасывающей трубке аспиратора прикреплена W-игла длиной 1 *см*. Канавка наполняется распыливаемым порошком. Острие иглы, двигаясь по канавке, разрыхляет порошок. Через аспиратор подается воздух под давлением; под действием разрежения разрыхленный порошок всасывается вверх в узкое сечение трубки вентури. Воздушный поток распыливает порошок (разрушает агрегаты частиц); образующийся аэрозоль поступает в бутыль со скоростью 4 *л/мин* и при этом дополнительно разбавляется воздухом (70 *л/мин*). Конц-ия дисперсной фазы 0,12—1,2 γ/*л*.

В. Дунский

9Е38. **Быстродействующий счетчик мелких взвешенных частиц.** Cornwall J. B., Davison R. M. Rapid counter for small particles in suspension. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 11, 414—417 (англ.).—Счетчик состоит из микроскопа, капилляра с осветителем, фотоэлемента и двухкаскадного усилителя. Исследуемая суспензия пропускается с определенной скоростью через капилляр. Свет, прошедший через освещенный участок капилляра, направляется через объектив и окуляр микроскопа на фотоэлемент. Импульсы тока, создаваемые фотоэлементом при прохождении каждой частицы через освещенный участок капилляра, усиливаются и регистрируются электронным счетчиком. Максим. скорость счета 2000 частиц/сек, точность ± 3%. Счетчик применялся для подсчета числа клеток в образце ткани яблока данного объема с целью определения среднего объема клетки; для этого приготовлялась водн. суспензия отделенных друг от друга подкрашенных клеток. Размер клеток составлял 70—50 μ. Счетчик может быть приспособлен для счета любых непрозрачных частиц, взвешенных в прозрачной жидкости с малой вязкостью.

В. Дунский

9Е39. **Автоматическое устройство для хроматографии аминокислот.** Lindqvist Börje. Automatiserad aminosyrakromatografi. «Medd. forskarnas kontaktorgan IVA», 1960, № 33, 99—108 (шведск.).—Описана модификация метода Мура и Стейна. Применен ионообменник с величиной зерна 40 *м*μ, давлением в колонке 2—4 *ати*. Колонка имеет водн. рубашку (35—50°) и непрерывное смешение с нингидрином (I), подаваемым дозировочным насосом. Р-р объемом 2 *мл*, содержащий ~5 *мг* аминокислот (II), вливают в длинную и короткую колонки и далее заполняют буферным р-ром. В короткой колонке элюцию начинают немедленно и выпускают сначала вместе смесь кислых и нейтр. II, далее — разделенных основных II и после смешения последних с I и прохода через погруженную в кипящую воду тефлоновую трубку длиной 30 *м* для проявления окраски пропускают через фотометр с 3 каналами. Показания фотометра самописец выдает в форме хроматограммы. Элюцией на длинной колонне разделяют таким же образом кислые и нейтр. II. Переключения производят программным регулятором. За сутки получают хроматограмму смеси II.

К. Герцфельд

9Е40. **Новая несложная установка для хроматографии на бумаге.** Malkus Z. Nové jednoduché zařízení pro papírovou chromatografii. «Českosl. hyg.», 1960, 5, № 7, 448—450 (чешск.; рез. русск., англ.).—Для разделения смеси в-в методом восходящей хроматографии были использованы бумажные патроны, применяемые при определении жиров по Сокслету. Образцы смеси наносятся по окружности на боковой поверхности патрона недалеко от края, и затем патрон ставится (вверх дном) в чашку Петри с проявителем и закрывается стаканом подходящей величины. Метод быстрый и пригоден для ориентировочных опытов, особенно при разделении красителей, в которых не требуется окрашивания.

Л. Дмитренко

9Е41. **Средство увеличения производительности камеры для хроматографии на бумаге.** Nakamura R., Kushinsky S., Wu J. Expedient for increasing capacity of paper chromatography tanks. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 2, 54 (англ.).—Описано, каким образом можно увеличить вдвое кол-во одновременно проявляемых хроматограмм при нисходящей хроматографии в приборе Саварда (РЖХимБх, 1955, № 2, 614), для чего требуются лишь дополнительно две такие же стеклянные пластины, которые уже используются в аппарате для зажима полос бумаги при проявлении.

Л. Дмитренко

9Е42. **Детекторы для газовой хроматографии.** Machiroux R. Les détecteurs en chromatographie Gazeuse. «Ind. chim. belge», 1960, 25, № 9, 1061—1072 (франц.; рез. флам., англ., нем.).—Обзор. Библ. 27 назв.

Л. Дмитренко

9Е43. **Водородный пламенно-ионизационный детектор.** Ettre Leslie S., Claudy H. Newell. Hydrogen flame ionization detector. «Chem. Canada», 1960, 12, № 9, 34—36 (англ.).—Кратко описаны 2 модели пламенно-изонизационного детектора (РЖХим, 1958, № 18, 60792; 1959, № 24, 86397), одна из которых предназначена для применения в газовых хроматографах с капиллярными колонками (РЖХим, 1960, № 13, 51351), а другая — для определения суммарного содержания органич. в-в в воздухе или других неорганич. газах. Исследовано влияние различных параметров опыта на показания детектора. Детектор нечувствителен к H_2, O_2, N_2, редким газам, H_2S, SO_2, COS, CS_2, NH_3, окислам N, H_2O, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ и SiF_4. Для парафинов и первичных спиртов показания детектора при равной конц-ии зависят линейным образом от числа атомов С в молекуле. Для углеводородов различных типов с равным числом атомов С показания почти одинаковы. При замещении Н в молекуле на Cl и OH показания значительно снижаются. Оптимальное отношение между скоростями потока, воздуха и H_2 не зависит от конц-ии образца; изменение этого отношения значительно влияет на чувствительность детектора и стабильность его показаний.

Б. Анваер

9Е44. **Сверхчувствительный ионизационный детектор для анализа постоянных газов.** Berry R. An ultrasensitive ionization detector for permanent gas analysis. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4750, 578—579 (англ.).—Разработан радиоактивный детектор ионизационного типа для хроматографич. анализа газовых смесей. В качестве несущего газа используется He, поскольку

метастабильные атомы He способны вызывать ионизацию всех постоянных газов, ионизационные потенциалы которых лежат в интервале от 12 до 16 *эв.* Используя хроматографич. колонку диам. 4 *мм* и длиной 30 *см*, наполненную набивкой типа мол. сита, можно обнаруживать присутствие H_2, Ar, O_2, N_2, CH_4 и CO в кол-ве менее чем 0,001 μ*л* за время $\sim$2 мин. Колонка работает при комнатной т-ре, за исключением анализа смеси O_2 — Ar, когда требуется охлаждение до —80°. Нижний предел обнаружения составляет $\sim 10^{-12}$ моля анализируемой примеси на 1 *мл* несущего газа. Используемый He необходимо тщательно очищать от всех примесей, кроме Ne, ионизационный потенциал которого выше, чем энергия метастабильного состояния атома He. Э. Финкель

9E45. Фотоионизационный детектор для газов и паров. Lovelock J. E. A photoionization detector for gases and vapours. «Nature» (Engl.), 1960, **188**, № 4748, 401 (англ.).—Детектором является разрядная трубка, в которой создается УФ-излучение в результате электрич. разряда в разреженном H, N или He. В качестве газа-носителя могут применяться только те газы, которые не ионизируются УФ-излучением (напр., воздух, насыщенный парами воды). В разрядной трубке помещены 2 плоских электрода, ток между которыми пропорционален конц-ии определяемого газа (пара). Найдено, что чувствительность детектора к пропану составляет 0,01%. А. Бабад-Захряпин

9E46. Метод введения проб твердых веществ при высокотемпературной, до 500°, газовой хроматографии. Dubský Hanniel E., Janák Jaroslav. A sampling method for solid substances in high-temperature gas chromatography up to 500°. «J. Chromatogr.», 1960, **4**, № 1, 1—5 (англ.).—Для ввода твердых или жидких образцов использовались тонкостенные капилляры, изготовленные из сплава Вуда. Капилляры сворачивались из тонкой фольги, полученной при падении горячей капли сплава на холодное стекло и закаливались вместе с навеской исследуемого в-ва. Затем капилляр помещается в холодную часть установки и продувается газом-носителем для удаления воздуха. После поворота крана капилляр проваливается в зону т-ры хроматографич. колонки. Здесь оболочка плавится (если т-ра колонки выше 60,5°) и образец испаряется. Воздух в капилляре дает маленький пик на хроматограмме, который принимается в последующем за исходную точку хроматограммы. Метод может применяться до 500° для жидких и твердых образцов и не пригоден в случае в-в, реагирующих со сплавом. Л. Дмитренко

9E47. Видоизмененный прибор для определения микроколичеств влаги в органических веществах. Thomas A. C. A modified apparatus for the micro-determination of moisture in organic compounds. «Analyst», 1960, **85**, № 1015, 771—772 (англ.).—В предлагаемом приборе определение содержания влаги в нагретой до определенной т-ры пробе может производиться как посредством пропускания над пробой сухого N_2, так и путем создания вакуума в системе в присутствии P_2O_5. В обоих случаях влага определяется весовым путем. Прибор состоит из трубки, изготовленной из стекла пирекс, которая укрепляется в горизонтальном положении и оканчивается с одной стороны трубкой с краном, а с другой стороны к ней присоединяется на шлифе (для первого способа) такая же трубка с краном, а для второго — баллон с P_2O_5, соединенный с вакуумной линией. Для обогрева трубку покрывают электропроводящим слоем. Т-ра нагрева регулируется трансформатором. Образец помещают в Pt-лодочке в трубочку для взвешивания, к которой с обоих концов пришлифованы пробочки. Б. Анваер

9E48. Системы с замкнутой циркуляцией для определения содержания воды, двуокиси углерода и общего углерода в силикатных горных породах и минералах. Jeffery P. G., Wilson A. D. Closed-circulation systems for determining water, carbon, dioxide and total carbon in silicate rocks and minerals. «Analyst», 1960, **85**, № 1015, 749—755 (англ.).—Предложено применение многократной циркуляции определенного объема воздуха в системе при определении содержания H_2O, CO_2 и общего C. Прибор для определения воды, выделяемой при 105°, состоит из нагревательной бани, термостатируемой кипящим изобутиловым спиртом (т-ра 104—106°), в которую вводится стеклянная трубка, содержащая лодочку с исследуемым образом; для контроля скорости циркуляции включается барботер с H_3PO_4. Для определения общего содержания воды образец помещается в фарфоровой лодочке в кварцевую трубку, нагреваемую в печи до 1000°; или же образец помещают в Pt-лодочку и сплавляют при помощи вольфрамата Na и буры. Для определения CO_2 образец разлагают разб. H_3PO_4 или HCl. Определение общего C производится по методу Диксона с применением смеси фосфорной и хромовой к-т. Во всех описанных методах применяется циркуляция воздуха. Результаты хорошо совпадают с данными ранее применявшихся методов. Б. Анваер

9E49. Установка для измерения упругости паров хлоридов и йодидов циркония и гафния. Евстюхин А. И., Баринов И. П. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 2. М., Атомиздат, 1960, 49—57.—Основной частью установки является кварцевый мембранный манометр (ММ), отличающийся от обычных конструкций тем, что отсчетное устройство посредством применения длинного штока вынесено из зоны нагрева; это позволяет хорошо термостатировать камеру давления и обеспечивает наблюдение за изменением показаний. ММ используется в качестве нуль-инструмента путем создания противодавления воздуха, которое измеряют U-образным манометром с помощью катетометра. Точность измерений давления не менее ± 0,1 *мм* рт. ст. Метод измерения позволяет вносить поправки на хлориды, образующиеся при разъедании стекла аппаратуры исследуемыми парами. Описана методика приготовления чистых безводн. хлоридов Hf и Zr. Э. Финкель

9E50. Дифференциальный анализатор для определения кислорода. Linderstrøm-Lang C. U. A differential oxygen analyser. «Acta chem. scand.», 1960, **14**, № 5, 1031—1036 (англ.).—Прибор основан на абсорбции O_2 р-ром пирогаллола и измерении разности давления в результате абсорбции для двух образцов, что позволяет определять очень малые различия в содержании O_2 с точностью 0,005%. Прибор состоит из 2 сосудов, соединенных между собой через шлифы и манометр, заполненный силиконовым маслом. В каждом из сосудов помещается в одной части бумажный мешочек с твердым пирогаллолом, в другой — р-р KOH. В обеих частях помещаются также магниты. Перед началом опыта всю систему заполняют азотом. Пробы исследуемых газов вводят в сосуды через спец. вводы. При повороте сосудов в шлифе отверстия в боковых стенках совмещаются с трубками, соединяющими их с манометром. При магнитном перемешивании мешочки перетираются и образуется р-р пирогаллола. Рассмотрена теория расчета анализа и ошибки, вызываемые образованием CO (Kiday M. V. «J. Research», NBS, 1950, **45**, RP 2112). Б. Анваер

9E51. Магнитные приборы для определения кислорода. Dorfman E. Aparate magnetice pentru analiza oxigenului. «Metrol. apl.», 1960, **7**, № 3, 117—122, 143, 144 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Обзор магнитных анализаторов для определения O_2. Подробно описаны приборы фирм Сименс — Гальске, Юнкалор и Кэнт. Б. Анваер

9E52. Новый способ приспособления колбы Кьельдаля для ускоренной минерализации. Herzmann J., Janda J. Uprava kjeldahlizační baňky pro urychlenou

mineralizaci. «Časop. lékařů česk.», 1960, 99, № 47, 1493—1494 (чешск.; рез. русск., англ., франц.).—Предложен новый способ приспособления колбы Кьельдаля для ускоренной минерализации. Приводится оценка преимуществ применения этого метода в лабораториях. Резюме авторов

9E53. **Генератор для получения малых концентраций фтористого водорода в воздухе.** Chaikin Saul W. Generator for atomspheres containing low concentrations of hydrogen fluoride. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 3, 82 (англ.).—Для получения смеси воздуха с определенным кол-вом HF, пригодной для титрометрич. анализов, описан генератор, представляющий собой Pt-трубку (ПТ), в которой при определенной т-ре происходит р-ция: $NaHF_2 \rightleftarrows NaF + HF$. ПТ окружена рубашкой с необходимой постоянной т-рой, поддерживаемой парами жидкости с постоянной точкой кипения (ацетон, бензол, толуол, вода). В ПТ через игольчатый клапан подается чистый сухой воздух со скоростью 0,5—3 *мл/мин*, который увлекает газообразный HF и выходит из ПТ в смесительный сосуд, в котором может быть произведено дополнительное разбавление воздухом. Получаемые смеси воспроизводились с точностью ± 1 γ по содержанию HF. Генератор имеет среднюю эффективность 50%. И. Зимаков

9E54. **Простой фильтр для вакуум-фильтрации в полумикромасштабе.** Mitchell M. J. Simple semimicro suction filter. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 1, 30 (англ.).—В колбу Бунзена вставляют на пробке обычную медицинскую пипетку, сверху ее закрывают куском фильтровальной бумаги диам. 13 *мм*, затем на пипетку надевают кусок тайгоновой трубки внутр. диам. 7 *мм*. Фильтрат собирают в пробирку. Метод позволяет фильтровать кристаллич. осадки весом 1—150 *мг*. Б. Анваер

9E55. **Прибор для полумикромолекулярной перегонки с улучшенной фракционирующей способностью.** Watt P. Ridgway. A semi-micro molecular still with improved fractionating power. «Chemistry and Industry», 1960, № 39, 1207—1210 (англ.).—Прибор состоит из испарителя, представляющего собой трубку из стекла пирекс длиной 125 *мм*, диам. 33 *мм*, наклоненную к горизонту под углом 5° и заканчивающуюся расширенной частью, в которую помещают исследуемую жидкость; вращающегося вала из нержавеющей стали, на котором укреплен холодильник, состоящий из 5 усеченных конусов из дюралюминия или стекла; низковольтных нихромовых излучающих нагревателей для нагревания испарителя и колонки; приемника на 10 пробирок. Сначала производится дегазация жидкости при скорости вращения 300 об/мин, затем давление в системе доводится до 5 μ рт. ст., и скорость снижается до 100—120 об/мин, после чего происходит перегонка. Эффективность перегонки проверялась на смесях сложных эфиров изооктилового спирта и фталевой и себациновой к-т или соответствующих эфиров ди-2-этилгексилового спирта. Б. Анваер

9E56. **Модификация установки Штадлера для получения дистиллированной воды.** Večerek B., Kácl K., Chundela B., Švamberk P. Úprava Stadlerova přístroje k přípravě destilované vody. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 10, 534—535 (чешск.).—Установка Штадлера дополнена двумя каплеотделителями диам. 6 *см*. Взамен обычной колбы установлена колба с тремя тубусами, один из которых служит для соединения с основной аппаратурой, остальные для размещения электродов (Э). Применяются Э из нержавеющей стали спец. конструкции либо стержни из графита. Суммарная поверхность Э 13,5 $см^2$, поверхность погружения $\sim$9 $см^2$, расстояние между Э $\sim$8 *см*. Электропроводность воды регулируется добавлением KOH. Качество дистил. воды удовлетворяет требованиям чехословацкой фармакопеи. Я. Сатуновский

9E57. **Пористые фильтры из полиэтилена.** Knížek Miroslav. Porésní polyethylenové filtry. «Chem. listy», 1960, 54, № 4, 383—385 (чешск.; рез. русск., нем.).—Описан лабор. способ приготовления круглых и конусообразных фильтрующих вкладок из пористого полиэтилена, удобных для фильтрования сильнощелочных или сильнокислых, особенно фтористоводородных, р-ров при т-рах до 90°. Фильтры получают спеканием порошкового полиэтилена, смешанного с мелким порошком NaCl, после чего NaCl вымывают водой. M. Ryba

---

9E58. **Успехи в области вакуумной науки и техники. Том I. Основные проблемы в технике сверхвысокого вакуума. Том II. Применение вакуумных систем в различных областях науки и техники.** Advances in Vacuum Science and Technology. (Proc. 1st Internat. Congr. Vacuum Techn., 10th — 13th June, 1958, Namur). Vol. I. Fundamental problems in vacuum tecniques ultrahigh vacuum. Vol. II. Vacuum systems applications in various sciences techniques. Ed. Thomas E. Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press, 1960, XXXVIII, 469 pp., ill.; pp. I—X, 473—824, ill. (англ., франц., нем.).—Труды, представленные на I Международном конгрессе по вакуумной технике, состоявшемся 10—13 июня 1958 г. в Намюре.

9E59. **Титрование с применением токов высокой частоты.** Накано Кунио [Тоа дэмпа когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5949, 4.07.59.—Предложен электрод для ВЧ-титрования. Электрод представляет собой один незамкнутый виток из металлич. ленты, индуктивно связанный с колебательным контуром электроизмерительной схемы. В исследуемый р-р погружаются только концы электрода. А. Сарахов

9E60. **Приспособление для определения объема газа в жидкости или газовой смеси.** Rice Francis Owen. Apparatus for determining the volume of a gas in a liquid or gaseous mixture. Пат. США 2913316, 17.11.59.—Патентуется простейшее приспособление, состоящее из стеклянного цилиндра с капиллярной трубкой и краном внизу и плотно входящего в него плунжера с капиллярным отверстием вдоль оси и краном сверху. На плунжере нанесена шкала объемов. В. Ремнев

9E61. **Коллектор фракций с отбором по объему.** Pelzer Helmut. Volumengesteuerter Fraktionssammler. Пат. ФРГ 1064258, 11.02.60.—Для отбора по объему используется 2 сифона — один неподвижный (верхний) и второй, меньшего объема, укреплен на коромысле под первым так, что коромысло замыкает Hg-контакты только при начале слива из первого сифона. Размыкание контактов производится после слива р-ра из второго сифона. Р-р попадает в пробирки на вращающемся диске, который с помощью электромагнита и простого устройства в виде подвижной пластины со скосом перемещается на одну пробирку перед сливом очередной фракции (электромагнит включается коромыслом посредством Hg-контактов). Одновременно можно производить сбор с 3 колонок, для чего установлено 3 таких системы с сифонами и коромыслами параллельно. Фракции с первой колонки направляются во внешний ряд пробирок, со второй — во второй и т. д. Сбор фракций при этом производится не в каждую пробирку каждого ряда, а через одну, две или другое, но определенное кол-во пробирок, в зависимости от соотношения скоростей вытекания р-ра из колонок. Л. Дмитренко

9E62. **Сцинтиллоскоп.** Yakimac Alexis Alexis de. Scintilloscope. Пат. США 2933603, 19.04.60.—Предлагается конструкция сцинтиллоскопа, предназначенного для демонстрации явлений радиоактивного распада, а также для обнаружения радиоактивных примесей в различных образцах, например руды, и

проведения сравнительных испытаний. Сцинтиллоскоп состоит из цилиндрич. корпуса, в верхней части которого установлена линза с небольшим увеличением, а в нижней расположен экран, покрытый флуоресцирующим или фосфоресцирующим под действием излучения в-вом. На боковой поверхности цилиндрич. корпуса имеется вертикальная щель, вдоль которой можно перемещать держатель образца; форма держателя обеспечивает светонепроницаемость корпуса при перемещении образца вверх и вниз. Для удобства проведения сравнительных серийных испытаний аналогичных образцов на боковую поверхность корпуса нанесена шкала. Э. Финкель

9E63. Вискозиметр.—Viskosimeter. [C. S. O. Hagberg]. Швец. пат. 170711, 15.03.60.—Предлагается маятниковый вискозиметр, пригодный для измерения сравнительно летучих жидкостей. «Измерительное тело» той или иной формы подвешено на нити в сосуде с исследуемой жидкостью. Нить огибает ролик, находящийся над сосудом, и своим свободным концом прикрепляется к маятнику, который может совершать колебания с незначительным трением в оси. Если маятник приведен в колебательное движение, то «измерительное тело» будет колебаться в жидкости по вертикали с тем же периодом. По уменьшению амплитуды качания маятника, отсчитываемой по шкале, можно судить о вязкости измеряемой жидкости. М. Тойкка

См. также: раздел *Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование* **и рефераты:** Приборы для получения гексахлорана 9А34. Газовые сцинтилляторы высокого давления 9Б314. Калориметр 9Б322. Установка для получения тяжелой воды дистилляцией водорода 9К18. Прибор для измерения внутренних напряжений электролитич. осадков. 9К198

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

III

Рефераты 9Ж1—9Ж320 № 9 10 мая 1961 г.

Ж. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *М. Е. Вольпин, И. Д. Цветкова*

9Ж1. **О структуре двойных диазониевых солей.** Казицина Л. А., Реутов О. А., Бучковский З. Ф. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1523.— На основании изучения УФ- и ИК-спектров двойных диазониевых солей $(ArN_2Cl)_2MCl_2$, где M = Co или Cu, Ar = n-$CH_3C_6H_4$, n-ClC_6H_4, n-$NO_2C_6H_4$, n-$C_2H_5OOCC_6H_4$, а также n-$BrC_6H_4N_2Cl \cdot MCl_2$, высказано предположение, что между атомом металла и концевым атомом азота имеется хим. связь. И. Зайцев

9Ж2. **Строение иона *о*-формилбензойной кислоты.** Bernatek Erling. Structure of the *o*-formylbenzoate ion. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 4, 785—788 (англ.).—*о*-Формилбензойная к-та (I) может существовать в двух формах: $O{=}CHC_6H_4COOH$ (**Iа**) и $HOCH$—C_6H_4COO (циклич.) (**Iб**). **Iб** имеет асимметрич. атом углерода и может существовать в двух оптически изомерных формах, однако попытки их разделения через алкалоидные соли (АС) не удались. Измерениями ИК-спектров твердых АС I, а также водн. р-ров I или АС I (кислых, наполовину нейтрализованных и полностью нейтрализованных NaOH) показано, что в составе АС I находится только анион **Iа**, не имеющий асимметричных атомов. В кислом р-ре I находится полностью в виде **Iб**. В нейтрализованном р-ре присутствует только **Iа**. В частично нейтрализованном р-ре присутствуют обе формы. Н. Спасокукоцкий

9Ж3. **Образование трианизилметилкарбониевого иона при взаимодействии тетраанизилэтилена с акцепторами электронов.** Buckles Robert E., Erickson Ronald E., Snyder John D., Person Willis B. The formation of trianisylmethylcarbonium ion by the interaction of tetraanisylethylene with electron acceptors. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2444—2449 (англ.).—Показано, что взаимодействие р-ров тетраанизилэтилена (I) с акцепторами электронов (АЭ) вызывает прогрессирующие изменения в спектре р-ров. Сначала возникает синяя окраска [λ(макс.) ~575 *мμ*], затем в разб. р-рах (~10^{-3} *M*) синяя окраска переходит в желтую [λ(макс.) ~490 *мμ*]. Исследованы следующие АЭ: Br_2, JCl, JBr, J_2, Cl_2, H_2SO_4, F_3COOH, Cl_3CCOOH, C_6H_5OH, BF_3, PCl_5, PCl_3, C_6H_5-CH_2Cl. Из характера спектра желтого р-ра сделан вывод, что он содержит трианизилметилкарбониевый ион (II). Для перхлората II (III) найдено λ(макс.) 490 *мμ* в $ClCH_2CH_2Cl$ или CH_2Cl_2. Высказано предположение, что первоначальная синяя окраска обусловлена образованием комплекса I с АЭ. Согласно спектральным данным II образуется с выходом 50% при взаимодействии I с JCl, Cl_3CCOOH или F_3CCOOH. В случае взаимодействия I с Cl_2 (или Cl_3CCOOH) был выделен конечный продукт р-ции 4'-метокси-2,2,2-трианизилацетофенон (IV). Найдено, что **IV** реагирует с АЭ, образуя II. Исследовано взаимодействие **IV** с J_2, Br_2, JCl и F_3CCOOH. При действии JCl II образуется с выходом 99—100%, если конц-ия **IV** не превышает 10^{-3} *M*. С остальными реагентами выход II 22—64%. Р-ция не идет в темноте. **IV** реагирует энергичнее, чем I. Сравнением ИК-спектров р-ров, полученных при р-ции **IV** с JCl, Br_2 и Cl_3CCOOH, со спектрами **I**, **III**, **IV**, дианизилметана, 4,4'-диметоксибензофенона (V), анизола, 1,1,2,2-тетраанизилэтандиола-1,2 (**VI**) и трианизилкарбинола (**VII**) подтверждено образование II при р-ции **IV** с АЭ. Также подтверждены данные (см. РЖХим, 1959, № 7, 22217), что Cu-пыль разрушает синий комплекс I с галоидами, регенерируя I. Переход от II к I под действием Cu-пыли не подтвердился, хотя желтая окраска р-ров исчезает при добавлении Cu и частично регенерируется при добавлении галоида. Действие Cu объяснено разрушением иона X_3^- и образованием ковалентного трианизилметилхлорида. При добавлении галоида желтая окраска регенерируется за счет р-ции: $Ar_3CX + X_2 \rightleftarrows Ar_3C^+ + X_3^-$. К р-ру II, полученному взаимодействием **IV** с Cl_3CCOOH, был добавлен водн. р-р $NaHCO_3$, что вызвало разрушение II и образование **VII** (согласно ИК-спектру). 2,2,2-трифенилацетофенон (**VIII**), 2,2-дианизил-2-фенилацетофенон (**IX**) и 2,2-дианизил-2-(*n*-бромфенил)-4'-бромацетофенон (**X**) тоже реагируют с JCl. При этом в спектрах полученных р-ров появляются двойные пики: **VIII** (437, 414 *мμ*), **IX** (505, 417), **X** (512, 433), совместимые с предположением об образовании соответствующих карбониевых ионов. Из многих исследованных тетраарилэтиленов аналогично I реагировал с JCl только 1,2-дианизил-1,2-дифенилэтилен (**XI**). Судя по спектру из **IX** и **XI** (510, 430 *мμ*) образуются разные карбониевые ионы. Авторы отмечают, что механизм описанных процессов не вполне ясен. Возможно, что в р-ции участвуют радикалы (благоприятное влияние освещения). Во всяком случае переход от I к II, вероятно, предполагает комплексообразование и затем миграцию $CH_3C_6H_4$-группы и диссоциацию, а переход **IV**→**II** — комплексообразование по карбонильной группе и диссоциацию. Комплексообразование по CO-группе подтверждается тем, что при добавлении JCl или Cl_3CCOOH к **V** карбонильная частота в ИК-спектре последнего подавляется. Пропуская Cl_2 (0,25 мо-

ля) через 0,25 моля J_2, получают JCl, т. пл. 27,1—27,3°. 0,039 моля J_2 растворяют в 0,37 моля Br_2, испаряют избыток Br_2 и оставляют, образуется и возгоняется JBr. 10 *г* **V** в 1 *л* изопропанола, содержащем каплю CH_3-COOH, оставляют на 2 месяца на солнечном свету, получают 8 *г* **VI**, т. пл. 178° (из бзл.). 7 *г* **VI** кипятят 10 мин. с 0,05 *г* J_2 в 30 *мл* лед. CH_3COOH, выливают на 80 *г* льда и получают **IV**, т. пл. 136—137° (из сп.-бзл.). Облучением (1 неделя) 10 *г* 4-метоксибензофенона в 250 *мл* $(CH_3)_2CHOH$, содержащего CH_3COOH, синтезируют 1,2-дианизил-1,2-дифенилэтандиол-1,2, т. пл. 157—159° (из абс. сп.). 3,5 *г* последнего кипячением (1 час) с J_2 в 20 *мл* лед. CH_3COOH превращают в **IX**, т. пл. 124—125° (из абс. сп.). Тем же методом 12 *г* 4-бром-4′-метоксибензофенона превращают сначала в 5 *г* 1,2-*бис*-(*п*-бромфенил)-1,2-дианизилэтандиола-1,2, т. пл. 168—170°, а затем в **X**, выход 9,5 *г* (из 11 *г* диола), т. пл. 164—165° (из бзл.). Р-р $1{,}97 \cdot 10^{-3}$ моля **I** и $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ моля Cl_2 в $ClCH_2CH_2Cl$ был оставлен на рассеянном свету на 2 дня, образовался **IV**, выход 22%, т. пл. 139—140° (из абс. сп.). Взаимодействие **I** с АЭ осуществляли в $ClCH_2CH_2Cl$, CH_2Cl_2, CCl_4 или CH_3COOH. Конц-ии **I** от 10^{-1} до 10^{-5} *М*. Молярное отношение АЭ : **I** от 1 до 10^4. Взаимодействие **IV** с АЭ проводили в $ClCH_2CH_2Cl$, конц-ия **IV** порядка 10^{-5} *М*, конц-ия АЭ порядка 10^{-4}. Все опыты с **VIII—XI** проводили в $ClCH_2CH_2Cl$, конц-ия ароматич. соединения $\sim 10^{-4}$ *М*, а JCl 10^{-2} *М*. Н. Волькенау

9Ж4. **Динафтоксил — стабильный ароксильный радикал.** Rieche A., Elschner B., Landbeck M. «Dinaphthoxyle» als stabile Aroxyl — Radikale. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 11, 385 (нем.).—Исследована структура продуктов дегидрирования 1,1′-динафтола-2,2′ (**I**) и 2-окси-1,1′-динафтиленокиси-8,2′ (**II**) с помощью $K_3Fe(CN)_6$ (Pummerer R. и др., Ber., 1914, 47, 1472; 1926, 59, 2161). Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в 0,01 *М* $CHCl_3$ указывает на 90%-ный распад на радикалы. Р-р дегидро-**I** в $CHCl_3$ более устойчив, чем дегидро-**II**. Сверхтонкая структура дегидро-**I** имеет три линии с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1, а в случае дегидро-**II** не полностью разрешается за счет взаимодействия неспаренного электрона с большим кол-вом неэквивалентных протонов. *G*-фактор в обоих случаях равен 2,004 ± 0,001. Дегидрированием **I** в C_6H_6 с помощью Ag_2O получено окрашенное кристаллич. в-во, обнаруживающее сильный сигнал ЭПР. Все кристаллич. продукты устойчивы к окислению воздухом. Полученные в-ва представляют собой, по-видимому, динафтоксильные радикалы. В. Я.

9Ж5. **Асимметричные эффекты аннелирования. IV. Дибензацены.** Clar E. Asymmetric annellation effects. IV. Dibenzacenes. «Tetrahedron», 1960, 9, № 3-4, 202—209 (англ.).—Возможны две схемы, объясняющие ассимметричный эффект аннелирования (АН) (см. РЖХим, 1960, № 12, 47479): а) при первом АН, напр. при переходе от C_6H_6 (**I**) к 1,2-3,4-дибензнафталину (**II**), к батохромному смещению (БС) полосы поглощения за счет увеличения общего кол-ва связей прибавляется БС за счет образования центрального бензоидного кольца, тогда как при втором АН, напр. при переходе от **II** к 1,2-3,4-5,6-7,8-тетрабензантрацену (**III**), образующееся центральное кольцо оказывается «пустым» и отсутствует добавочное БС эффекта ароматизации; б) при первом АН имеет место БС за счет увеличения кол-ва связей, но центральное кольцо остается «пустым», тогда как образование центрального бензоидного кольца при втором АН ведет к смещению полосы поглощения к коротким волнам, нейтрализующему БС увеличения кол-ва связей. Последний взгляд подтверждается рядом примеров большого БС при образовании [при р-ции с малеиновым ангидридов (**IV**) 1,2-бензпроизводных нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена (БС соответственно 300, 355, 420 и 450 А) и практич. неизменности поглощения при переходе от 1,2-бензо- к соответствующим 1,2-3,4-дибензпроизводным (БС соответственно +60, —10, —30 и —50 А). При первом аннелировании, хотя увеличение числа связей нейтрализуется образованием бензоидного кольца, но зато образуется фиксированная двойная связь, сопряженная с обоими кольцами, тогда как при втором аннелировании имеет место только взаимно нейтрализующееся увеличение числа связей и образование ароматич. кольца. По-видимому, ароматизация внутреннего кольца проявляется лишь тогда, когда при любом расположении связей: 1) одно из внутренних колец системы имеет три двойных связи или 2) оба внутренних кольца либо бензоидные, либо пустые, т. е. в среднем всегда есть индуцированное бензоидное кольцо. В **II** центральное кольцо в среднем лишь наполовину ароматич. и индуцированная ароматизация не проявляется. Автор считает, что в каждом ядре бензогрупп **II** две пары электронов находятся на основном уровне, а одна — на более высоком уровне, причем электроны каждой пары расположены по разные стороны плоскости ядра и имеют противоположные моменты. Во взаимодействии с электронами другой бензогруппы могут быть только электроны пары, находящейся на высшем уровне и по одну сторону плоскости молекулы. Магнитные моменты электронов разных групп могут находиться либо в связывающем, либо в антисвязывающем состоянии. В дифениле, соответствующем двум бензогруппам **II**, они находятся в состоянии связывания, но моменты электронов третьей бензогруппы не могут находиться в состоянии связывания одновременно с двумя другими электронами в одной с ними плоскости. Вследствие этого электроны подвижной пары третьей бензогруппы **II** не могут участвовать в индуцировании внутреннего бензоидного ядра. В тетрабензопроизводных это компенсируется наличием еще двух новых бензогрупп. Н. Спасокукоцкий

9Ж6. **Изучение стереохимии цикланов. 46. Эпимеризация алкоголятов алкилциклогексанолов с аксиальным гидроксилом под действием кислорода на холоду.** Alexandre Bernard, Cornubert Raymond, Fagnoni Yves, Kondrachoff Wladimir. Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (46-e mémoire). Transposition d'alcoylcyclohexanols à fonction axiale à l'état d'alcoolate sous l'influence de l'oxygène à froid. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 661—670 (франц.).—Изучена эпимеризация под действием O_2 семи алкилзамещ. циклогексанолов с аксиальными НО-группами: 3*Э*,5*Э*-диметил- (**I**), 3*Э*-метил-5*Э*-изопропил- (**II**), 3*Э*,5*Э*-дифенил- (**III**), 4*Э*-метил- (**IV**), 3*Э*-метил- (**V**), 3*Э*, 5*Э*, 5*А*-триметил- (**VI**) и 2*Э*-метилциклогексанолов-1*А* (**VII**). Спирты эпимеризовались в виде алкоголятов Na при ~20° в присутствии O_2. Показано, что *А*-формы **I—VI** в этих условиях превращаются в *Э*-формы. Р-ция идет в эфире (хуже в других р-рителях) и требует определенной конц-ии **I—VII**. Р-ция не идет в N_2, а в атмосфере O_2 идет быстрее, чем на воздухе. Соотношение циклогексанол: Na должно быть 1 : 1. Эпимеризация ускоряется при добавлении смеси флуоренон (**VIII**)-флуоренол (**IX**) или бензофенон (**X**) — бензгидрол (**XI**). В описанных условиях **VII** (*А*-ОН) не подвергается эпимеризации. Ни избыток Na, ни атмосфера O_2 не вызывают превращения *цис*-**VII** → *транс*-**VII**. В присутствии O_2 происходит только образование небольших кол-в 2-метилциклогексанона (**XII**). Эпимеризацию **VII** можно вызвать, добавив к реакционной массе смеси **VIII** + **IX**, **X** + **XI** или любой из компонентов этих смесей. Наиболее эффективен **X**. Ради выяснения механизма действия этих добавок исследовано взаимодействие **VIII—XI** с Na и O_2. Выяснено, что **X** реагирует по схеме: $(C_6H_5)_2C{=}O + Na \rightarrow (C_6H_5)_2\dot{C}ONa$; $(C_6H_5)_2\dot{C}ONa + {}^1/_2O_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CO + {}^1/_2Na_2O_2$. **XI** в условиях опыта постепенно переходит в **X** и эпимеризацию вызывает последний. Ок

ление XI до X происходит частично в результате действия O_2 на бензгидролят натрия, частично — в результате действия Na_2O_2 (образуется в первом процессе) на XI. В-ва VIII и IX исследованы менее подробно, но высказано предположение, что они реагируют, как X и XI соответственно. Авторы полагают, что X вызывает эпимеризацию VII следующим образом. Na_2O_2, образующаяся при взаимодействии X с Na и O_2, окисляет VII (*А*-OH) до XII, а избыток Na восстанавливает XII до VII (*Э*-OH). Приведенный механизм доказан тем, что: 1) установлено возникновение Na_2O_2 в процессе р-ции; 2) показано, что р-ция требует избытка Na; 3) отдельно показано, что при восстановлении XII натрием образуется VII (*Э*-OH). XI в условиях опыта переходит в X и последний вызывает эпимеризацию описанным выше способом. Подтверждением механизма служит то, что трифенилкарбинол не способен вызвать эпимеризацию, так как $(C_6H_5)_3COH$ не может окислиться до кетона. VIII влияет на эпимеризацию, вероятно, так же, как X (выделен промежуточно образующийся XII). IX также превращает VII (*А*-OH) в XII. Констатировать эпимеризацию в этом случае не удалось. Показано, что взаимодействие X с Na в присутствии циклогексанола (XIII) может служить препаративным методом получения XI. В этих условиях VIII дает низкий выход IX. Изопропанол тоже вызывает эпимеризацию VII (*А*-OH), хотя и слабее, чем X. Показано, что при взаимодействии $(CH_3)_2CHONa$ с O_2 образуются Na_2O_2 и ацетон. Сделан вывод, что механизм действия $(CH_3)_2CHOH$ на VII (*А*-OH) тот же, что в случае X. В обычных условиях опыта V (*Э*-OH) не изменяется. Чистый IV (*Э*-OH) получают через кислый фталат (КФ). 10 *г* IV (*Э*-OH) превращают в алкоголят Na, подвергают его действию O_2 (поглощается 560 *мл*) и оставляют на 48 час. под N_2, получают 0,8 *г* к-т, 5,75 *г* IV и 4,3 *г* 4-метилциклогексанона. Полученный IV содержит 5% IV (*А*-OH). 68 *г* 3*Э*, 5*Э*-диметилциклогексанона (XIV) (т. кип. 71°/21 *мм*; оксим, т. пл. 79°) восстанавливают Na во влажном эфире, получают 7 *г* пинакона и 55 *г* чистого I (*Э*-OH), т. кип. 88°/20 *мм*; фенилуретан (ФУ), т. пл. 108°; КФ, т. пл. 106°. I (*А*-OH) получают, восстанавливая XIV над Pt-чернью в $CH_3COOH + HCl$ и гидролизуя полученный ацетат 10—12%-ным избытком K_2CO_3, выход неочищ. I (*А*-OH) 83—91%. Чистый I (*А*-OH), т. кип. 78°/19 *мм*, т. пл. 42°, выделяют через динитробензоат (ДНБ), т. пл. 139°; ФУ, т. пл. 123°; КФ, т. пл. 106°. Алкоголят Na [из 10 *г* I (85% I с *А*-OH) в 200 *мл* эфира] подвергают действию O_2 (поглощается 1220 *мл*) и оставляют на 48 час. под N_2, получают 0,42 *г* XIV, 5,53 *г* I и 2 *г* к-т. I содержит 73—96% I (*Э*-OH). Практически р-ция заканчивается за 4 часа. VI (*А*-OH), т. пл. 55—57°, получают восстановлением (Pt-чернь в CH_3COOH + + HCl) 3*Э*,3*А*,5*Э*-триметилциклогексанона; ДНБ, т. пл. 96—97°. 10 *г* VI (*А*-OH) и 8,1 *г* Na в 80 *мл* эфира оставляют на воздухе на 24 часа и получают 8 *г* VI, содержащего 90% VI (*Э*-OH). 4,7 *г* II (*А*-OH) (из ДНБ с т. пл. 113—114°) и 3,45 *г* Na в 50 *мл* эфира оставляют на воздухе на 48 час. и получают 4 *г* чистого II (*Э*-OH); ДНБ, т. пл. 102—103°. 5 *г-атомов* Na оставляют с 1 молем X в различных р-рителях на воздухе. В эфире реагирует 1,8 *г-атома* Na и после разложения выделяют 90% X. В C_6H_6 реагирует 1,65 *г-атома* Na и образуется 8 *г* XI, т. пл. 59—64°, и 2 *г* X, т. пл. 37—44,5°. В петр. эфире р-ция не идет. В эфире в атмосфере N_2 после разложения получают 6,3 *г* бензпинакона, т. пл. 180—182°, 1,6 *г* XI и 7,5 *г* X. 1 моль X металлируют 2 *г-атомами* Na в эфире. Через несколько дней смесь насыщают O_2 (поглощается 0,82 *г-атома*) и получают после разложения водой X и 0,6 *г* C_6H_5COOH. В водн. р-ре доказано присутствие Na_2O_2. Бензгидролят Na получают взаимодействием 1 моля XI и 2 *г-атома* Na в 250 *мл* эфира (12 час., N_2), выход 100%. На полученный так бензгидролят Na действуют O_2 (поглощается 1605 *мл*; поглощение заканчивается за 1 час), после разложения получают до 98% X, ~0,35 *г* C_6H_5COOH и XI. В водн. р-ре доказано присутствие Na_2O_2. На 1 моль VIII действуют 5 *г-атомами* Na в 116 *мл* эфира и полученную смесь оставляют на воздухе на 8 дней. При этом реагирует 2,7 *г-атома* Na. После разложения водой получают 7,8 *г* VIII, т. пл. 80—84°. Опыт с IX проводят так же, причем реагирует 3,3 *г-атома* Na и образуется 77% VIII. Взаимодействием 1 моля VII (*А*-OH) с 4 *г-атомами* Na в 200 *мл* эфира (кипячение 4 дня) получают алкоголят Na, который не эпимеризуется при действии O_2 в отсутствие добавок. Из 15,96 *г* X и 10,1 *г* Na в 110 *мл* эфира (6 час.) получают Na-производное. К нему прибавляют 10 *г* VII и выдерживают на воздухе 48 час., образуется 70% VII (*Э*-OH), примесь XII, 8 *г* XI и 6,7 *г* X. С теми же кол-вами VII (*А*-OH) и X, но без избытка Na, VII (*А*-OH) возвращается неизмененным. Кроме того, выделяют 92% X, 1,5 *г* к-т и XII. При взаимодействии 10 *г* XII с 10,25 *г* Na в 110 *мл* эфира (48 час. на воздухе) получают 7 *г* смеси XII (18,5%) и VII (*Э*-OH) (81,5%). На 1 моль XI действуют 5 *г-атомами* Na в 110 *мл* эфира (2 часа), прибавляют 10 *г* VII (*А*-OH) и оставляют на воздухе, получают 7,1 *г* смеси XII (18%) и VII (82%) и 12,5 *г* XI. Полученный VII на 60% состоит из VII (*Э*-OH). Без избытка Na эпимеризация не идет, но образуется 11,8 *г* X. При взаимодействии 1 моля XI, 3,25 *г-атома* Na и 10 *г* XII (48 час., N_2) получают 7,7 *г* смеси, содержащей 5% XII и 95% VII [на 98% состоит из VII (*Э*-OH)]. Кроме того, выделяют 4 *г* XI, т. пл. 68°, и 9,7 *г* окиси бензгидрола, т. пл. 109—111°. При взаимодействии 1 моля VII (*А*-OH), 5 *г-атомов* Na и 1 моля VIII в 110 *мл* эфира на воздухе (72 часа) выделяют 5,8 *г* смеси XII (~77%) и VII (23%). VII на 95% состоит из VII (*Э*-OH). Кроме того, выделяют 5,2 *г* VIII и 6,4 *г* IX. Взаимодействием 15,96 *г* IX, 10,1 *г* Na и 10 *г* VII (*А*-OH) в 120 *мл* эфира и 100 *мл* C_6H_6 (48 час. на воздухе) получают 5,5 *г* смеси XII (81%) и VII (19%) и смесь VIII и IX. На 1 моль X действуют 5 *г-атомами* Na и 10 *г* XIII в 110 *мл* эфира (4 часа на воздухе), получают 82% XI, 1,1 *г* X и 8,5 *г* смеси XIII и циклогексанона (7%). При взаимодействии 1 моля VII (*А*-OH), 1 моля $(CH_3)_2CHOH$ и 5 *г-атомов* Na в 110 *мл* эфира (48 час. на воздухе) выделяют 8 *г* смеси VII (93%) и XII (7%). VII содержит 55% VII (*Э*-OH). Сообщение 45 см. РЖХим, 1958, № 20, 71407.

Н. Волькенау

9Ж7. Скорости сольволиза 2-оксициклогексилброзилатов. Mori Nobuo. Rates of solvolysis of 2-hydroxycyclohexyl brosylates. «Bull. Chem. Soc. Japan.», 1960, 33, № 8, 1144—1145 (англ.).—Константы скорости сольволиза *цис*-2-оксициклогексилброзилата (*цис*-I) при 100° равна в этаноле $9{,}5\cdot10^{-2}$ и в CH_3COOH $2{,}23\cdot10^{-2}$. Аналогичные данные для *транс*-I $8{,}5\cdot10^{-2}$ и $2{,}15\cdot10^{-2}$. В р-ции сольволиза, вероятно, принимает участие не только оксигруппа, но и атом водорода в β-положении, чем объясняется легкость сольволиза *цис*-I. Несколько бо́льшая реакционная способность *цис*-I, по сравнению с *транс*-I, по-видимому, обусловлена 1*А*, 3*А*-взаимодействие (В — напряжением). Р-р 0,5 *г* *цис*-циклогександиола-1,2 в 2 *мл* сухого пиридина обработан при 5—10° 2,5 *г* *n*-бромбензолсульфонилхлорида; выход *цис*-I 0,7 *г*, т. пл. 110,6° (из бзл. и лигр.).

Г. Балуева

9Ж8. Синтез и кинетика сольволиза некоторых производных β,β,β-трихлорэтанола. Salomaa Pentii, Linnantie Raili. The preparation and the kinetics of solvolysis of some derivatives of β,β,β-trichloroethanol. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 3, 777—779 (англ.).—В продолжение работ авторов по кинетике сольволиза алкоксизамещ. соединений (см. РЖ Хим, 1957, № 20, 65699; № 22, 71154; 1958, № 1, 439; 1959, № 14, 48789; 1961, 5Б566) синтезирован ряд производных β,β,β-трихлорэтанола (I) общей ф-лы XCH_2-

OCH_2CCl_3 (II) и изучен их сольволиз. Для скорости сольволиза II (X = Cl) в этаноле найдены следующие значения $k \cdot 10^5$ при 25° (в $сек^{-1}$), E(акт.) (в *ккал·моль*$^{-1}$) и $\lg A$: 17,6, 18,44, 9,77. Соответствующие данные для смеси этанол-диоксан (53,3% этанола): 3,95, 16,43, 7,64. Сопоставление с ранее полученными данными для α-хлорэфиров $ROCH_2Cl$ (III) (см. РЖХим, 1960, № 22, 87778) показывает, что скорость этанолиза быстро уменьшается (в 12—14 раз на каждый атом хлора) в ряду R: $CH_3CH_2 > CH_2ClCH_2 > CCl_3CH_2$, вследствие быстрого возрастания E(акт.). Незначительное изменение $\lg A$ указывает на близость величин энтропии активации. Характер структурных влияний на реакционную способность III согласуется с предлагаемым мономолекулярным механизмом этанолиза, идущего через ион карбония. Для синтеза II (X = Cl) к смеси 0,31 моля I и 0,43 моля параформа приливали 20 *мл* конц. HCl, так чтобы образовался верхний слой, охлаждали льдом, насыщали 5 час. HCl (газ), оставляли на 8 суток при —2° (периодически встряхивая) и затем повторно насыщали HCl. II ($X = CCl_3CH_2O$) получен двумя методами — р-цией эквимолярных кол-в I и II (X = Cl) при 50° в течение 10 час. (продувание CO_2 для удаления HCl) или же нагреванием (50—60°, 24 часа) смеси I, параформа и безводн. $ZnCl_2$ при молярном соотношении 2 : 1 : 0,1. Первый метод дает лучший выход (~60%). II (X = *н*-C_3H_7O или *втор*-C_3H_7O) синтезированы нагреванием эквимолярных кол-в I и соответствующего дипропилформаля в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, выход ~100%. β,β,β-трихлорэтоксиметиловые эфиры муравьиной и уксусной к-т получены из II (X = Cl) и безводн. HCOOK или CH_3COOK. Ниже для II приведены, X, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: Cl, 80—84/24, 1,4833, 1,5113; CCl_3CH_2O, 125—128/7, 1,4942, 1,5482; *н*-C_3H_7O, 76—78/6, 1,4510, 1,2379; *втор*-C_3H_7O, 69—70/7, 1,4486, 1,2349; HCOO, 90—92/7, 1,4670, 1,4722; CH_3COO, 104—106/7, 1,4568, 1,3784.

Г. Балуева

9Ж9. **Гидролиз трихлорметильных соединений, катализируемый галогенидами металлов.** Hill Marion E. Metal halide catalyzed hydrolysis of trichloromethyl compounds. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1115—1118 (англ.).—В присутствии безводн. $FeCl_3$, $CaCl_3$ или $SbCl_5$ кипящий CCl_4 легко гидролизуется постепенно добавляемой водой с выделением почти стехиометрич. кол-в фосгена. Для этой цели также могут быть использованы $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ (но не $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) или $CaCl_3 \cdot 2H_2O$, без дополнительного введения воды. Последняя р-ция является удобным способом получения безводн. $FeCl_3$ и $CaCl_3$ из их кристаллогидратов. Попытки применения безводн. $ZnCl_2$ или $AlCl_3$ (с добавкой или без $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) в качестве катализаторов гидролиза CCl_4 успеха не имели. $CBrCl_3$ и CBr_2Cl_2 тоже взаимодействуют с H_2O в присутствии $FeCl_3$, образуя $COCl_2$ с выходами ~30%. Бурная р-ция 1,1,1-трихлорэтана с гидратированным $FeCl_3$ при 30° проходит постадийно: вначале образуется CH_3COOH, выход 70%, затем (с обезвоженным $FeCl_3$) хлористый винилиден (I). Побочным продуктом р-ции является в-во с эмпирич. ф-лой $C_8H_5O_2Cl$, идентичное с побочным продуктом ацетилирования I посредством CH_3COCl (см. РЖХим, 1956, № 12, 35792), т. пл. 85—86° (из гексана). Использование гидратированного $FeCl_3$ позволяет провести мягкий гидролиз *n*- и *м*-$(CCl_3)_2C_6H_4$ (25°) и $C_6H_5CCl_3$ (при 0°); выходы соответствующих карбоновых к-т 88—98%. Каталитич. активность хлоридов металлов при гидролизе CCl_4 находится в согласии с высказанными ранее соображениями по бензоилированию толуола в присутствии этих хлоридов (см. РЖХим, 1959, № 4, 11074). Предположено, что процесс может проходить с промежуточным участием комплексов типа (*А*), (*Б*) или же $Cl_3CCl \rightarrow Fe(Cl_2)Cl\text{---}FeCl_3 \rightleftarrows Cl_3C^+ Fe_2^-Cl_7$. Безводн. $FeCl_3$ способен дегидратировать $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в CCl_4 (кипячение 24 часа). С полученным таким образом смешанным катализатором проведено гладкое бензоилирование толуола.

Ю. Сорокин

9Ж10. **Механизмы N-замещения в производных глиоксалина. Часть I. Введение. Изучение прототропного равновесия, включающего 4(5)-нитроглиоксалин. Часть II. Метилирование 4(5)-нитроглиоксалина диметилсульфатом. Часть III. Факторы, определяющие ориентацию N-метилирования в замещенных глиоксалинах и бензимидазолах.** The mechanisms of N-substitution in glyoxaline derivatives. Part I. Grimison A., Ridd J. H., Smith B. V. Introduction, and study of prototropic equilibria involving 4(5)-nitroglyoxaline. Part II. The methylation of 4(5)-nitroglyoxaline by methyl sulphate. Part III. Ridd J. H., Smith B. V. Factors determining the orientation of N-methylation in substituted glyoxalines and benzimidazoles. «J. Chem. Soc.», 1960, March, 1352—1356; 1357—1362; 1363—1369 (англ.).—*I*. N-замещение в 4(5)-нитроглиоксалине (I) может осуществляться путем атаки электрофильного реагента (X^+) на сопряженное основание, образующееся в результате ионизации связи N—H (S_E2_{CB}) или путем атаки X^+ на третичный N-атом кольца с последующим отделением протона от иминогруппы (S_E2'). Поскольку I в р-рах может существовать в таутомерных формах (II) ⇄ (III), авторы исследовали кислотно-основное равновесие этого в-ва, а также продуктов метилирования его: 1-метил-4-(IV) и 1-метил-5-нитроглиоксалинов (V). Спектры поглощения водн. р-ров I имеют одну полосу, максимум которой сдвигается по мере возрастания кислотности от 350 до 270 *мμ*. В 0,1 *M* NaOH I существует в виде сопряженного основания, в буферных р-рах при pH 8—10 спектр соответствует равновесию: нейтр. I (ниже обозначен GH) ⇄ сопряженное основание (G^-). Переход I в сопряженную к-ту $G^-H_2^+$ завершается в 5 *M* $HClO_4$. Спектр спирт. р-ров I, аналогичный спектру водн. р-ров с pH 5, соответствует G^-H. По найденным значениям pH и коэф. экстинкции вычислена величина p*K* для G^-H (9, 3). Для согласования величин p*K* у $G^-H_2^+$ в 5 *M* $HClO_4$ и HCl, которые расходятся при вычислении с использованием функции кислотности Гаммета (H_0), применен графич. метод. Экстраполированием к нулевой конц-ии в координатах $\{\lg([GH_2^+]/[GH]) - \lg[H^+]\}$ — молярность к-ты, для $G^-H_2^+$ найден p*K* —0,05 [GH — 4(5)-нитроглиоксалин]. Замещение CH_3-группой при N-атоме кольца почти не влияет на спектр, но заметно изменяет основность, которая у V (pK_a —0,53) меньше, а у IV значительно больше (pK_a 2,13), чем у I. На основании такого различия, авторы считают, что в р-рах таутомерное равновесие сильно (в ~400 раз) сдвинуто в сторону II. Устойчивость формы II объясняется суммарной кислотностью $G^-H_2^+$, в которой H-атом иминогруппы под влиянием соседней NO_2-группы приобретает повышенную кислотность.

II. Для выяснения механизма метилирования I диметилсульфатом (VI) изучена кинетика р-ций в 0,09 *M* NaOH, содержащем 10% спирта, при 25° и в безводн. HCOOH, содержащей 1 *M* HCOONa, при 50°. В щел. среде метилирование проходит по механизму S_E2_{CB} (см. часть I) со скоростью $v = k_2[VI][G^-]$ (*1*). При большом избытке VI близость величин k_2 и констант

скорости (k') конкурирующего гидролиза **VI** указывает на почти одинаковую нуклеофильность OH^- и G^- по отношению к С-атомам **VI**. Спектрометрически найдено, что продукты р-ции состоят из $\sim 11\%$ **V** и 89° **IV**. Из соотношения **V/IV** и величины k_2 в ур-нии (*1*) вычислены значения k замещения при обоих атомах N в (G^-). В кислой среде р-ция проходит медленно и наряду с V образуется четвертичное основание 1,3-диметил-5-нитроглиоксалина (VII). Для устранения осложнений, связанных с появлением **VII**, кинетика р-ции изучалась на начальной стадии (до 10% прохождения р-ции). По величине k_2 из ур-ния $v = k_2$ [VI] [GH] для молекулярного I и результатам анализа продукта р-ции вычислено значение k замещения S_E2' при непротонированном N в II ($1{,}4 \cdot 10^{-4}$). Поскольку в кислой среде образуется не более 10% 1,5-производного и соотношение III/II = 1 : 400, для замещения в **III** по механизму S_E2' $k' = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Сравнение k р-ций двух атомов N по механизмам S_E2_{cB} и S_E2' показывает, что соотношение их нуклеофильной реакционной способности значительно меньше соотношения между их основностями. Предположено, что между k р-ций при одном атоме N и соответствующей константой кислотного равновесия (K) выполняется зависимость $k \propto K^{-a}$ ($a \sim 0{,}3$).

III. Ориентация заместителя при метилировании (посредством VI) 4(5)-бромглиоксалина (**VIII**) аналогична таковой для I. Переход от механизма S_E2_{CB} к S_E2' у I происходит при величине pH на 3 единицы меньшей кислотного pK нейтр. молекулы. Исходя из величины pK глиоксалина (~ 14) и I (см. часть I), переход между механизмами р-ции для глиоксалинов, имеющих —J-заместители, должен осуществляться в интервале pH 6—11. Из выражения $k \propto K^{-a}$ ($0 < a < 1$) следует, что главный продукт замещения должен определяться переходом $S_E2_{CB} \rightarrow S_E2'$ и преобладающим таутомером. Метилирование **VIII** в щел. среде приводит, однако, к соотношению изомерных продуктов $\sim 1:1$ (вместо преобладания 4-изомера), что обусловлено, по-видимому, гетерогенностью реакционной системы. Главным продуктом замещения в 4(5)-фенилглиоксалине является не ожидаемый 1-метил-5-фенил-, а 1-метил-4-фенилизомер, хотя р-ция при N-атоме, соседнем с C_6H_5-группой, должна быть пространственно затруднена. Попытки предсказания ориентации N-замещения в замещ. бензимидазолах не имели успеха. Изучение р-ции было проведено путем сопоставления ИК-спектров смесей N-метилированных продуктов со спектрами N-метильных производных 2-метил-5(6)-нитро-(**IX**), 5(6)-нитро-(**X**), 5(6)-бром-2-метилбензимидазолов (**XI**) и некоторых других в-в. Р-ция IX с VI приводит главным образом к четвертичному соединению (выделенному в виде «карбинольного основания»); общий выход изомеров 1,2-диметил-5-(**XII**) и 1,2-диметил-6-нитробензимидазола (**XIII**) ($\sim 1:1$) 20%. В присутствии щелочи выход повышается до 90%, причем отношение **XII/XIII** немного возрастает. При аналогичном метилировании **X** выход 1-метил-5-нитробензимидазола (**XIV**) 50—60%. Щелочь почти не влияет на соотношение между изомерами. ИК-спектры сняты в $CHCl_3$ в области 11,1 μ, где 1-метил-6-нитробензимидазол (XV) (в отличие от **XIV**) не имеет максимума поглощения. Главным продуктом р-ции X с VI в отсутствие щелочи является четвертичное соединение, но в ходе процесса соотношение между изомерами почти не меняется. Выход 5-бром-(**XVI**) и 6-бром-1,2-диметилбензимидазолов (**XVII**) 40%, причем кол-во **XVI** составляет (качественно, по ИК-спектрам) 60—70%. Полностью разделить смесь двух изомерных N-метилированных нитробензимидазолов трудно; лишь **XVI** и **XVII** удалось выделить в виде пикратов с т. пл. 274 и 239—240° путем дробной кристаллизации. **XIII** синтезирован по Фрису (см. Liebigs Ann. Chem., 1927, **454**, 219) из 2-амино-N-метил-4-нитроанилина, т. пл. 252°. **XVII** и его 6-Cl-аналог получены из 5-бром(5-хлор-)-N-метил-2-нитроанилинов, соответственно т. пл. 146 и 157,5° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 240° (разл.). 2-метил-5(6)-нитробензимидазол с CH_3J (1 : 2) при нагревании (135°) дает йодистый 1,2,3-триметил-5,6-динитробензимидазолий (**XVIII**), т. пл. 268° (из CH_3OH); пикрат с т. пл. 183°. Из водн. р-ра **XVIII** щелочью было осаждено «карбинольное основание», желтые иглы с т. пл. 163—164° (из сп.). Т-ры плавления **XIII** и **XVII** не соответствуют известным ранее (см. Phillips, J. Chem. Soc., 1931, 1143).

Ю. Сорокин

9Ж11. Сульфирование ароматических соединений. I. Сульфирование бензола и толуола водусодержащей серной кислотой (предварительное сообщение). Cerfontain H., Kaandorp A. W., Sixma F. L. J. Aromatic sulphonation I sulphonation of benzene and toluene in aqueous sulphuric acid. (prelim. commun.). «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 8, 935—936 (англ.).— Изучена кинетика гомог. сульфирования бензола (I) и толуола (II) 82,9%-ной H_2SO_4 при 25°. Р-ция следует первому порядку относительно I или II вплоть до 98% превращения. Константа скорости р-ции для сульфирования I $3{,}31 \pm 0{,}06 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$, а для II $218 \pm 4 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$. При сульфировании II 82,3%-ной H_2SO_4 соотношение полученных изомеров составляет: пара 65,1%, мета 2,9%, орто 32%. На основании этих данных вычислены факторы парц. скоростей: $f_n(CH_3)$ 258, $f_м(CH_3)$ 5,7, $f_0(CH_3)$ 63,4. Эти данные значительно отличаются от литературных.

А. Белоцветов

9Ж12. О механизме алкилирования β-кетоэфиров. IV. Роль катиона при метилировании эфиров β-оксикумариловых кислот. Forsblad Ingemar. On the mechanism of alkylation of β-keto esters. IV. The role of the cation on methylation of β-hydroxycoumarilic ester. «Arkiv kemi», 1960, 15, № 5, 403—417 (англ.).— Для выяснения роли катионов в механизме алкилирования β-кетоэфиров измерена (при 50° в CH_3OH) скорость р-ции CH_3J с Li-, Na-, K- и *бис*-пиперидиниевой солями этилового эфира β-оксикумариловой к-ты (I), а также в этаноле, *н*-пропаноле и *н*-бутаноле в присутствии Li^+. Р-ция следует ур-нию второго порядка. Приведены для различных катионов и р-рителей степень диссоциации соли, константы скорости р-ции, соотношение продуктов С- и О-алкилирования и вычисленные по этим данным константы скорости для



р-ции соли в форме иона k_i и в форме ионной пары k_m. В то время как величина k_i практически одинакова для всех солей (для р-ции С- и О-алкилирования она соответственно равна 34 и 6 *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$), значение k_m меняется в широких пределах (примерно в 25 раз) в зависимости от характера катиона соли, причем оно возрастает по мере возрастания радиуса катиона. Для наибольшего катиона *бис*-пиперидиния (*A*) $K_m > K_i$, что указывает на бóльшую энергетич. выгодность переходного состояния в р-ции ионной пары по сравнению с р-цией иона. Для всех солей в конц. р-рах алкилирование I идет главным образом по механизму с участием ионной пары, а в разб. р-рах — по ионному механизму. Скорость алкилирования постепенно уменьшается при переходе от CH_3OH к его гомологам, очевидно, вследствие уменьшения степени диссоциации соли. Однако скорость С-алкилирования уменьшается быстрее, чем О-алкилирования, что может быть объяснено участием р-рителя в реакционном комплексе при О-алкилировании. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 19, 67830.

Г. Балуева

9Ж13. Аллилирование фенолята натрия радиоактивным аллилбромидом. Barner R., Schmid H. Allylierung von Natriumphenolat mit radioaktivem Allylbromid. «Helv. chim. acta», 1960, **43**, № 5, 1393—1401 (нем.).—При взаимодействии C_6H_5ONa (I) с бромистым аллилом-(3-C^{14}) [II-(3-C^{14})] в C_6H_6 (встряхивание 60 час. при 50,2°) получены фенилаллиловый-(3-C^{14}) эфир [III-(3-C^{14})], выход 16,9%, и *о*-[аллил-(3-C^{14})]-фенол [IV-(3-C^{14})], выход 34,1%. Таким образом, III и IV образуются из I и II без изомеризации, и обе р-ции O-аллилирование и *о*-C-аллилирование — являются обычными р-циями замещения типа S_N2, протекающими вероятно, через соответствующие переходные состояния (*A* и *Б*). Исходный II-(3-C^{14}) синтезирован из 3-хлорпропанола-1-(1-C^{14}) (V) через 3-феноксипропанол-1-(1-C^{14}) (VI), йодметилат 3-фенокси-1-диметиламинопропана-(1-C^{14}) (VII) и III-(3-C^{14}). Расщепление последнего HBr привело к смеси, состоящей из 91%

A Б

II-(3-C^{14}) и 9% II-(1-C^{14}); эта смесь и использовалась для аллилирования. Для определения изотопного состава III-(3-C^{14}) и метиловый эфир IV-(3-C^{14}) гидроксилировали OsO_4, а полученные гликоли окисляли HJO_4 до CH_2O (определявшегося в виде димедонового производного) и $C_6H_5OCH_2CHO$ и *о*-$CH_3C_6H_4CH_2CHO$ (определявшихся в виде семикарбазонов). II-(3-C^{14}) действием 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SNa$ переводили в 2,4-динитрофенилаллилсульфид, который озонированием превращали в CH_2O. Изучалась также р-ция I с II в различных водн. средах (встряхивание, 20°); перечислены р-ритель, время р-ции в часах, общий выход продуктов аллилирования в % (считая на II), полученные продукты и их содержание в смеси в мол. %: 90%-ный $HCON(CH_3)_2$, 2, 83, III, 99 IV, <1; 85%-ный CH_3OH, 2, 76, III, 98, *п*-аллилфенол (VIII), ~1, IV, ~1; 90%-ный диоксан, 2, 56, III, 96, IV + VIII, 3—4; 40%-ный C_2H_5OH, 4, 75, III, 81, IV, 6,5, VIII, 5,2, 2-аллилфенилаллиловый эфир (IX), 3,0, 4-аллилфенилаллиловый эфир (X), 4,0; 30%-ный диоксан, 2, 64, III, 78, IV, 8,1, VIII, 7,1, IX, 2,8, X, 4,4; вода, 4, 71, III, 53, IV, 16, VIII, 21, IX, 1,8, X, 3,1, 2,6-диаллилфенол (XI), 0,9, 2,4-диаллилфенол (XII), 3,9; вода + 1 *экв* C_6H_5OH, 4, 84, III, 56, IV, 18, VIII, 25, IX, <1. При взаимодействии II с C_6H_5OH в воде в присутствии 1 *экв* $AgNO_3$ (4 часа, 20°) с выходом 64% получена смесь, состоящая из 3,7% III, 29% IV, 40% VIII, ~1% IX, 1,3% X, 3,0% XI и 23% XII. В этих же условиях из II и *п*-крезола (XIII) с выходом 55% образуется смесь, состоящая из 45% 2-аллил-4-метилфенола, 4,8% 2,6-диаллил-4-метилфенола, 41% 4-аллил-4-метилциклогексадиен-2,5-она-1 (XIV) и 10% *п*-крезилаллилового эфира. С выходом 28% XIV получен также при аллилировании Na-соли XIII в воде. Р-р 2,56 *г* C_6H_5OH и 1,10 *г* NaOH в 11,5 *мл* воды и 2,07 *г* V перемешивают 3 часа при 125° и выделяют VI, выход 81%, т. кип. 123—125° (т-ра бани)/ /11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5291. К 2,58 *г* VI в 12,6 *мл* $CHCl_3$ и 1,55 *мл* пиридина при 0° прибавляют по каплям 1,85 *мл* $SOCl_2$ и нагревают 2 часа при 90°, полученный 3-фенокси-1-хлорпропан-(1-C^{14}), выход 83%, т. кип. 110° (т-ра бани)/ /11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5258, действием NaJ в ацетоне (кипячение 16 час.) переводят в соответствующий йодид, который нагревают с избытком $(CH_3)_3N$ в 7 *мл* спирта и 3,5 *мл* C_6H_6 (2,5 часа в запаянной трубке, ~100°) и выделяют VII, выход 86%, т. пл. 173—174° (из сп.). Гофмановское расщепление VIII (ср. Schmid H., Schmid K., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1879) приводит к III-(3-C^{14}) (очистка хроматографированием на Al_2O_3 в пентане), выход 83%, т. кип. 74°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5219. 790 *мг* III-(3-C^{14}), 4,2 *мл* 40%-ной HBr и 16,7 *мл* лед. CH_3COOH нагревают в токе N_2 7,5 часа при 85—90°, отгоняют II, выход 76—77%. Л. Нейман

9Ж14. Присоединение галоидов и галоидсодержащих соединений к аллильным хлоридам. III. Относительные скорости присоединения галоидов к аллильным хлоридам. Shelton J. Reid, Lee Lieng-Huang. Addition of halogens and halogen compounds to allylic chlorides. III. Relative rates of halogen addition to allylic chlorides. III. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 3, 428—430 (англ.).—Измерена скорость присоединения хлора к галоидзамещ. соединениям аллильной и, для сравнения, винильной структуры в р-ре лед. и разб. CH_3COOH (I). Найдены следующие значения констант скорости р-ции (*лмоль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$): винилбромид 0,33 (I); 3,3-дихлорпропен 0,67 (I); *цис*-1,3-дихлорпропен 1,0 (10%-ный р-р H_2O в I); *транс*-1,3-дихлорпропен 0,85 (10%-ный р-р H_2O в I); *цис*-дихлорэтилен 0,011 (20%-ный р-р H_2O в I); *транс*-1,3-дихлорпропен 5,1 (20%-ный р-р H_2O в I); 3,3,3-трихлорпропен (II) 0,72 (20%-ный р-р H_2O в I); II, 4,9 (40%-ный р-р H_2O в I); 1,1,3-трихлорпропен 0,86 (40%-ный р-р H_2O в I). Относительные скорости присоединения галоида (скорость р-ции с C_2H_4 принята за 1) выражаются следующими цифрами: $CH_2=CHX$ 10^{-5}; $XCH=CHX$ 10^{-9}; $X_2C=CHX$ 10^{-11}; $CH_2=CHCH_2X$ 10^{-2}; $XCH=CHCH_2X$ 10^{-6}; $X_2C=CHCH_2X$ 10^{-8}. Таким образом, введение каждого последующего атома галоида в соединение аллильного или винильного типа на несколько порядков уменьшает скорость р-ции присоединения галоида. Скорость присоединения галоида к соединениям винильного типа в 10^3 раз меньше, чем к соответствующим аллильным соединениям. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 10, 38611. Р. Калиненко

9Ж15. Стереохимия реакций присоединения к ацетальдегиду *втор*-бутил- и бутенилмагнийбромидов. Gault Yvonne. Stéréochimie des réactions d'addition sur l'acétaldéhyde des bromures de s-butylmagnésium et de buténylmagnésium. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 14, 2584—2586 (франц.).—Изучались р-ции присоединения CH_3CHO к *втор*-бутил-(I) и бутенил(II)-магнийбромидам в эфире в интервале от —70 до 35°. Р-ции мало стереоспецифичны: с I образуются *эритро*-(III) и *трео*-(IV)-3-метилпентанолы-2 (избыток *эритро*-формы 3%); с II — *эритро*-(V) и *трео*-(VI)-3-метилпентен-4-олы-2 с избытком *трео*-формы от 1% до (при —70°) 5%. Нестереоспецифичность последней р-ции, по мнению автора, свидетельствует о том, что II реагирует с CH_3CHO в виде $CH_2=CHCHMgBrCH_3$, хотя в р-ре Гриньяра преобладает, вероятно, форма кротила. Разделение диастереоизомеров производилось с помощью газовой хроматографии (колонна 5 *м*, 25% смеси 9:1 диглицерина с полиэтиленгликолем 400 на кирпиче); конфигурация подтверждена встречным синтезом. Для 3,5-динитробензоатов перечислены исходный спирт, т. пл. в °C: III, 55,5—56; IV, 55—56; V, 70—71; VI 60,5—61. Е. Караулова

9Ж16. Стереохимия реакций присоединения к тройной связи. Сообщение 5. Стереохимия бромирования дизамещенных ацетиленов. Бергельсон Л. Д. **Сообщение 6. Сравнительное изучение пространственной направленности бромирования дизамещенных ацетиленов и олефинов.** Бергельсон Л. Д., Баденкова Л. П. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1066—1079.—5. При изучении стереохимии бромирования дизамещ. ацетиленов в зависимости от освещения, р-рителя и добавок LiBr найдено, что фотохим. присоединение брома к бутиндиолу-1,4 (I), диацетату I (II) и к 2,5-диметилгексин-3-диолу-2,5 (III) в неполярных р-рителях приводит преимущественно к *цис*-дибромидам, тогда как толан (IV) дает в аналогичных условиях главным образом продукт *транс*-присоединения.

Склонность дизамещ. ацетиленов к *цис*-присоединению в условиях фотохим. р-ции брома падает с объемом заместителя в ряду CH_2OH, COOH, $(CH_3)_2C(OH)$, C_6H_5. Это явление объяснено исходя из предположения, что стереохимия процесса определяется в основном термодинамич. устойчивостью радикалов (V) и (VI), зависящей в свою очередь от относительного взаимного отталкивания двух заместителей R, с одной стороны,

$$\mathrm{RC{\equiv}CR} + \mathrm{Br^{\cdot}} \rightarrow \underset{\mathbf{V}}{\cdot\mathrm{C(R)}=\mathrm{C(Br)R}} + \underset{\mathbf{VI}}{\cdot\mathrm{C(R)}=\mathrm{C(R)Br}} \xrightarrow{Br_2} \mathrm{RBrC}=\mathrm{CBrR} + \mathrm{RBrC}=\mathrm{CRBr}$$

и атома брома и заместителя R — с другой (см. схему). При бромировании **I** в среде CH_3COOH образуется в основном 4-бромтетрагидрофуранон-3 (**VII**). Конфигурация продуктов бромирования **I**—**IV** принята на основе их ИК-спектров. Кроме того, конфигурация *цис*-3,4-дибром-2,5-диметилгексен-3-диола-2,5 (*цис*-**VIII**) подтверждена его дегидратацией в 3,4-дибром-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидрофуран (**IX**). К нагретому до 55° р-ру 10 *г* I в 900 *мл* CCl_4 добавляют при освещении р-р 19,5 *г* Br_2 в 30 *мл* CCl_4, по охлаждении отфильтровывают 24,7 *г* *цис*-дибромбутен-2-диола-2,3 (**X**), т. пл. 114,5—116° (из бзл.-сп.). Из маточных р-ров выделяют 3,4-дибромдигидрофуран (?), $n^{22}D$ 1,5110. В тех же условиях из 15,7 *г* III получают 22,6 *г* *цис*-VIII, т. пл. 149—150° (из бзл.) и 4,8 *г* IX, т. пл. 49,3—49,5° (из сп.). 30 *г* I бромируют в 95%-ной водн. CH_3COOH (20°, 2 часа), упаривают в вакууме при 30—35° и выделяют **VII**, выход 70,5%, т. пл. 59,5—61° (из сп.-гексана, 3 : 1). К р-ру 10 *г* I в 30 *мл* ДМФ добавляют в темноте при 20° р-р 19,5 *г* Br_2 в 30 *мл* ДМФ, через 2 часа р-ритель отгоняют при 1 *мм*, остаток разлагают водой и выделяют 15,3 *г* X. Аналогично, но при 50°, из 7 *г* **III** получают 11,7 *г* *транс*-VIII, т. пл. 129—130° (из эф.). 17 *г* **II** бромируют в 700 *мл* гексана при освещении (20°), перекристаллизацией продукта р-ции из смеси C_6H_6-гексан (3 : 1) выделяют 26,1 *г* диацетата **X** (**Xa**), т. пл. 62—63°. К 11 *г* X добавляют 24 *г* $(CH_3CO)_2O$, содержащего 0,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, нагревают 1 час при 50°, оставляют на 12 час. при 20°, разбавляют водой, нагревают 1,5 часа при 100°, эфиром извлекают **Xa**, выход 12,2 *г*. К р-ру 2,8 *г* V в 65 *мл* CH_3OH добавляют 8 *г* Br_2 в 40 *мл* CH_3OH (0—5°, 1 час), оставляют на 12 час. при 20°, упаривают в вакууме и получают 4,8 *г* дибромфумаровой к-ты (XI), т. пл. 231—232° (разл.; из бзл.-эф., 5 : 1). Из маточных р-ров перегонкой при 130—135°/0,9 *мм* выделяют 1,2 *г* диброммалеиновой к-ты (**XII**), т. пл. 139—140° (в запаянном капилляре). Бромированием **V** в эфире (20°, 12 час., дневной свет) получают смесь **XI** и XII (1 : 10). При бромировании 9 *г* **IV** в гексане получают смесь бромидов, из которой выделяют *транс*-дибромстильбен, т. пл. 204—205°. Из спиртового экстракта выделяют 2,7 *г* молекулярного соединения **IV** с *цис*-дибромстильбеном, т. пл. 77°. *Транс*-**VIII** и **XI** не изомеризуются при УФ-облучении в CCl_4 или эфире (30 мин.— 1 час, 20°). Приведены кривые ИК-спектров *цис*-VIII, *транс*-VIII, IX и X. 6. При фотохим. бромировании в неполярных р-рителях или при ионном бромировании в лед. CH_3COOH циклогексен (**XIII**), *цис*-бутен-2-диол-1,4 (*цис*-XIV), *транс*-**XIV**, диацетаты *цис*-**XIV** и *транс*-**XIV**, *цис*-2,5-диметилгексен-3-диол-2,5 (*цис*-XV) и *транс*-XV дают соответственно *транс*-1,2-дибромциклогексан (XVI), *dl*-2,3-дибромбутандиол-1,4 (*dl*-XVII), *мезо*-XVII, диацетат *dl*-**XVII**, диацетат *мезо*-XVII, *dl*-3,4-дибром-2,5-диметилгексан (*dl*-**XVIII**), *мезо*-**XVIII**. Конфигурация стереоизомерных дибромидов установлена изучением скорости их р-ции с KJ в CH_3OH. Таким образом, изученные олефины образуют при фотохим. бромировании продукты *транс*-присоединения, тогда как их ацетиленовые аналоги дают преимущественно *цис*-дибромиды. Различное поведение ацетиленов и олефинов объясняется тем, что первые реагируют в неполярных р-рителях преимущественно по гомолитич., а вторые — по ионному механизму, что, вероятно, обусловлено большей поляризуемостью π-электронов двойной связи по сравнению с π-электронами ацетиленов. Радикальный характер бромирования II в толуоле подтвержден тем, что небольшая добавка II приводит к образованию бромистого бензила, тогда как в присутствии **XV** образуется в основном смесь *о*- и *п*-бромтолуолов. Изучена сравнительная скорость бромирования ацетиленовых и этиленовых гликолей. Большое различие в скоростях бромирования III в CCl_4 и ДМФ указывает, что III реагирует в CCl_4 преимущественно по гомолитич., а в ДМФ — по ионному механизму: бромирование *транс*-XIV протекает по ионному механизму как в CCl_4, так и в ДМФ, а I в обоих р-рителях бромируется в основном по гомолитич. механизму. В присутствии больших кол-в LiBr р-ция бромирования I замедляется, вероятно, потому, что становится частично гетеролитической. Бромированием 16,4 *г* **XIII** в гексане при освещении или в лед. CH_3COOH в темноте получают *транс*-дибромциклогексан (XIX), выход 93% и 77% соответственно т. пл. —7 —5°; т. кип. 100—102°/13 *мм*. К р-ру 25,8 *г* *цис*-**XIV** в 100 *г* CH_2Cl_2 добавляют при 0° при освещении 40 *г* Br_2 в 40 *мл* CH_2Cl_2, упаривают в вакууме и получают *dl*-**XVII** (44,3 *г*), т. пл. 86—87° (из бзл.). В аналогичных условиях, но с применением эквивалентных кол-в реагентов 10 *г* *транс*-**XIV** дают 21,6 *г* *мезо*-**XVII**, 3 *г* *транс*-**XV** образуют 5,7 *г* *мезо*-**XVIII**, т. пл. 82—83° (из CCl_4), а 3 *г* *цис*-**XV** переходят в *dl*-XVIII (6,1 *г*) в виде масла с $n^{20}D$ 1,5212. К р-ру 2 *г* диацетата *цис*-**XIV** в 40 *мл* лед. CH_3COOH добавляют порциями при нагревании 4,2 *г* бромгидрата пиридиндибромида, оставляют на 12 час. при 20°, CH_3COOH отгоняют в вакууме, остаток разбавляют водой, эфиром извлекают диацетат *мезо*-XVII (0,5 *г*), т. пл. 84—86° и диацетат *dl*-XVII (5 *г*) в виде масла, т. кип. 110—112°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5028, переходящее при стоянии или при перегонке частично в *мезо*-форму. В тех же условиях 2 *г* диацетата *транс*-**XIV** дает 2,6 *г* диацетата *мезо*-XVII. Приведены данные по спектру комб. расс. **XIX**. Часть 4 см. РЖХим, 1961, 8Ж12. **Л. Бергельсон**

9Ж17. Нуклеофильное ароматическое присоединение. III. Установление структуры триметилентринитробензола. Boer Th. J. de, Velzen J. C. Van. Nucleophilic aromatic addition. III. The structural proof of trismethylentrinitrobenzene. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 5, 430—442 (англ.).—Подтверждена предложенная ранее структура (**Ia**) (см. РЖХим, 1960, № 20, 80965) для трисметилентринитробензола (**I**), продукта р-ции 1,3,5-тринитробензола с CH_2N_2. Озонолиз I приводит к альдегидокислоте (II), которая при окислении переходит в дикарбоновую к-ту (**III**), способную легко декарбоксилироваться с образованием к-ты (**IV**). **II** под действием щелочи расщепляется как α-ацил-α-нитроолефин (вместо двойной связи циклопропильное кольцо), давая HCOOH и **IV**. Образование **III** и **IV** можно объяснить только исходя из строения **I**. Озонолиз I в CH_3OH приводит к (V), которая после отщепления воды дает эфир (**VI**), идентичный продукту диазометанирования **III**. Строение продуктов, выделенных при озонолизе, позволяет предположить, что озонолиз протекает по механизму, описанному ранее (см. РЖХим, 1956, № 22, 71595). При окислении I действием CrO_3 в $(CH_3CO)_2O$ выделяют кетон (VII), который расщепляется под влиянием CH_3ONa с образованием к-ты (**VIII**), содержащей первичную NO_2-группу, что возможно только в том случае, если **I** имеет структуру **Ia**. Строения **II**, **III**, **IV**, **V** и **VII** подтверждены ИК-спектрами. В смесь 3 *г* **I** и 75 *мл* 80%-ной CH_3COOH при 0° пропускают 6 час. O_3, р-ри-

тель удаляют, получают II, выход 64%, т. пл. 160° (разл.; из хлф.-ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169—173° (разл.; из сп.-ацетона). 1 *г* II и 1 *г* $Na_2Cr_2O_7$ перемешивают 16 час. в 25 *мл* 75%-ной H_2SO_4, выделяют III, выход 56%, т. пл. 160° (разл.; из хлф.-

Ia, VII   II—VI, VIII, IX

Ia R = H_2; II R = CHO, R′ = CH_2COOH; III R = COOH, R′ = CH_2COOH; IV R=H, R′=CH_2COOH: V R=CH (OCH_3) OOH, R′ = CH_2COOCH_3; VI R = $COOCH_3$, R′=CH_2COOCH_3; VII R= O; VIII R = CH (OCH_3) CH_2NO_2, R′ = COOH; IX R = R′ = COOH.

ацетона). Диазометанированием III получают диметиловый эфир III, т. пл. 79—80° (из петр. эф.-ацетона). Нагревание 1 *г* III в 10 *мл* воды (2 часа, 100°) приводит к IV, выход 32%, т. пл. 174—176° (разл.; из хлф.-ацетона). Р-р 7 *г* II в 40 *мл* 10%-ного KOH оставляют на 24 часа при 0°, подкисляют, отфильтровывают IV, выход 74%, т. пл. 174—176° (разл.; из хлф.-ацетона). В фильтрате обнаруживают HCOOH. Диазометанированием IV получают метиловый эфир IV, т. пл. 86—87° (из хлф.-ацетона). В смесь 4 *г* I и 100 *мл* CH_3OH пропускают 8 час. O_3, р-р концентрируют до 15 *мл*, оставляют на 12 час. при —15°, получают V, выход 51%, т. пл. 127,5—129,5° (из сп.). V нагревают 3 часа при 100—105°, экстрагируют эфиром, экстракт упаривают досуха, получают диметиловый эфир III, т. пл. 77° (из сп.-петр. эф.). К 8 *г* I и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют р-р 7 *г* CrO_3 в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 20 час. при 20°, выделяют VII, выход 50%, т. разл. 175° (из CH_3COOH и ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. 225° (из этилацетата). VII окисляют действием $Na_2Cr_2O_7$ в (IX). К р-ру CH_3ONa (из 0,5 *г* Na и 18 *мл* CH_3OH) прибавляют 1 *г* VII, оставляют на 1,5 часа при —15°, осадок отфильтровывают, растворяют в 10 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH, выделяют VIII, выход 32%, т. пл. 167—169° (из хлф.). Окисление VIII действием $Na_2Cr_2O_7$ в 75%-ной H_2SO_4 приводит к IX. 100 *мг* IX обрабатывают избытком CH_2N_2 в эфире, получают метиловый эфир IX, выход 65 *мг*, т. пл. 140—141° (из сп.). Приведены кривые ИК-спектров II—V, VII. Сооб. II см. РЖХим, 1960, № 24, 96417. Т. М.

9Ж18. **К вопросу о механизме диспропорционирования фенилглиоксаля в миндальную кислоту.** Heyns Kurt, Walter Wolfgang, Scharmann Harry. Beitrag zum Mechanismus der Disproportionierung des Phenylglyoxals zu Mandelsäure. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 2057—2062 (нем.).—Показано, что диспропорционирование фенилглиоксаля (I) в щел. р-ре в миндальную к-ту (II) происходит благодаря внутримолекулярному перемещению гидрид-иона от $C_{(1)}$ к $C_{(2)}$. Это следует из того, что дейтерий в C_6H_5COCDO (**Ia**) полностью переходит к C_2-атому II с образованием $C_6H_5CD(OH)COOH$. Высказано предположение, что полярографич. окисление I происходит за счет того, что H^+, находящийся на поверхности Hg, отрывает $:H^-$ от альдегидного атома C. В пользу этого механизма свидетельствуют данные по окислению $NaBH_4$ в водно-щел. р-ре. Синтез **Ia** проведен по схеме: $O{=}C{=}C{=}C{=}O + D_2O \rightarrow DOOCCD_2COOD \rightarrow D_3CCOOD \rightarrow D_3CCOCl \rightarrow C_6H_5COCD_3 \rightarrow$ Ia. Диспропорционирование **Ia** проводили в водн. р-ре BaO. В полученной II-D масс-спектрометрически определено 0,98 *г-атома* D на 1 моль. ИК-спектр II-D идентичен ИК-спектру II-D, полученному по схеме: $C_6H_5COCOOH + NaHg + D_2O \rightarrow C_6H_5CD(OD)COOD$ (III); III + $H_2O \rightarrow C_6H_5CD(OH)COOH$.

З. Парнес

9Ж19. **Образование, расщепление кольца и изомеризация производных этилениминкарбоновой-2 кислоты.** Gundermann Karl-Dietrich, Holtmann Gerhard, Rose Hans-Joachim, Schulze Helmut. Bildung, Ringspaltung und Isomerisierung von Äthylenimin-carbonsäure-(2)-Derivaten. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1632—1643 (нем.).—В продолжение предыдущих исследований (см. РЖХим, 1958, № 21, 70970) было найдено, что спиртовый р-р хлоргидрата этилового эфира α-хлор-β-аминопропионовой к-ты (I) в присутствии щел. агентов, напр. триэтаноламина, отщепляет HCl на ~80%, а в отсутствие триэтаноламина только на ~40% с образованием производного этилениминкарбоновой к-ты (**IIa** R = OC_2H_5, R′ = H). Гидролиз **IIa** с помощью LiOH с последующей обработкой $AgNO_3$ и HCl приводит к **II** (R = OH, R′ = H) (IIб). Кинетика отщепления HCl в присутствии NaOH (35,5°) от α-хлор-β-аминопропионовой (**III**) и α-амино-β-хлораминопропионовой к-т (**IV**) подчиняется ур-нию первого порядка, причем III в ~3 раза быстрее реагирует чем **IV**. Промежуточно образующаяся **IIб** гидролизуется (pH 6, 100°) с образованием 83% *dl*-серина (V) и 17% *dl*-изосерина (VI). При ацидолизе II (R = ONa, R′ = H) (**IIв**) в среде HCl или HBr при —4 — +20°, также получают преимущественно α-аминопроизводные (70—90%). **IIa** и **II** (R = OH, R′ = H) (**IIг**) с тиоуксусной к-той дают главным образом производные изоцистеина со следами производных цистеина: так, при последующей обработке **Na** в жидком NH_3 и $C_6H_5CH_2Cl$ получают S-бензил-*dl*-изоцистеин, выход 35%, а

R′NCH₂CHCOR IIa — e; RNCH₂CHCN VII

при восстановлении скелетными Ni — β-аланин. Авторы приходят к выводу, что при расщеплении кольца II с увеличением нуклеофильности реагентов уменьшается тенденция к образованию β-замещ. α-аминокислоты в соответствии с рядом: $H_2O > Cl^- > Br^- > S_2^{2-}$, RS^-, CH_3COS^-. Обнаружен новый тип превращения: изомеризация этилениминнитрилов (**VII**) в α-иминонитрилы: так, нитрил N-бензилэтилениминкарбоновой-2 к-ты (**VIII**) термически (100°) перегруппировывается в нитрилы α-N-бензилимино-(**IX**) и α-N-бензальаминопропионовой к-ты (**X**). Из бензольного р-ра метилового эфира α-хлоракриловой к-ты и фталимида и в CH_3OH (0,5 часа, нагревание) получают метиловый эфир α-хлор-β-фталимидопропионовой к-ты (**XI**), выход 72%, т. пл. 125° (из CH_3OH). Обработкой XI 20%-ной HCl (кипячение, 5 час.) получают хлоргидрат α-хлор-β-аминопропионовой к-ты, выход 80%. **IIa** с NH_3 в CH_3OH (0°, 12 час.) дает II (R = NH_2 R′ = H) (**IIд**), выход 44—48%, т. пл. 124° (из этилацетата и петр. эф.). **IIa** обрабатывают 1 н. LiOH (0°, 24 часа), получают **IIг**, выход 30—40%, т. пл. 260—270°. Обработкой р-ром $AgNO_3$ **IIг** переводят в **II** (R = OAg, R′ = H) (**IIe**). Водн. р-р **IIг** обрабатывают 20%-ной H_2SO_4 (20°, 12 час., кипячение 1 час), получают **V**, выход 82%, и **VI**, выход 8%. Р-р нитрила α,β-дибромпропионовой к-ты (XII), триэтиламин (**XIII**) и бензиламин в C_6H_6 дают смесь VIII—X; последующая обработка р-ром HCl (20°, 12 час., 100°, 5 час.) приводит к хлоргидрату N-бензил-V, выход 30%, т. пл. 152° (разл.), и аланину (XIV), выход 23—28%. Обработкой р-ром 1 н. HCl (100°, 3 часа) смесь **VIII—X** переводят в бензальдегид и XIV. Гидролиз смеси **VIII—X** 6 н. HCl (20°) приводит к хлоргидрату бензиламина и **XIV**. В-ва XII, **XIII** и N-*н*-бутиламин дают **VII** (R = *н*-C_4H_9), выход 77%, т. кип. 85—87°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4430; **VII** (R = *н*-C_4H_9) со спирт. р-ром KOH образует амид N-бутилэтилениминкарбоновой-2 к-ты, выход 70%, т. пл. 61° (из бзл.-петр. эф.). **XII, XIII** и N-неопентиламин дают VII [R = $CH_2C(CH_3)_3$], выход 67%, т. кип. 83—84°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428. **XII, XIII** и **N-*п*-хлорбензиламин** дают VII (R = *п*-$CH_2C_6H_4Cl$), выход 66%, т. пл. 69° (из бзн.). XII, **XIII** и N-анизиламин дают **VII** (R = $CH_3OC_6H_4$), выход

35%, т. кип. 126—127°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5556. Образование IX и X доказано также с помощью ИК-спектров. В. Якерсон

9Ж20. **Действие алканолов на малоновую кислоту.** Clark Louis Watts. The effect of alkanols on malonic acid. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 4, 508—510 (англ.).—Изучена кинетика декарбоксилирования малоновой к-ты (I) в алифатич. алкоголях — *н*-бутиловом (II), изоамиловом (III), *н*-амиловом (IV), *н*-гексиловом спиртах (V), 2-этилгексаноле-1 (VI) и диизобутилкарбиноле (VII), при 100—130°. Скорость р-ции подчиняется ур-нию 1-го порядка независимо от конц-ии р-ра I в алкоголе. Приведены р-ритель, константа кинетич. ур-ния при 100° k в сек$^{-1}$, ΔH(акт.) в *ккал*, ΔS(акт.) в энтр. ед.: II, 1,07, 27,2, —4,4; III, 1,07, 27,1, —4,5; IV, 1,02, 26,0, —7,6; V, 1,02, 26,0, —7,6; VI, 1,23, 24,8, —104; VII, 1,07, 24,8, —10,7; *н*-масляная к-та, 0,06, 32,3, +2,5; вода, 0,16, 30,1, —0,4; анилин, 1,41, 26,9, —4,5. Эффект наличия алкильных групп состоит, по мнению автора, в увеличении положительного индуктивного влияния заместителя на электронную плотность у О-атома в молекуле алкоголя, что усиливает притяжение между молекулами I и алкоголем. Ацильные группы снижают электронную плотность у О-атома. В соответствии с этим значение ΔH(акт.) для р-ции в *н*-масляной к-те на 5 *ккал* больше, чем для р-ции в II. Близость значений k декарбоксилирования I в II — VII автор объясняет тем, что снижение величины ΔH(акт.) почти полностью компенсирует пространственные затруднения, возрастающие по мере усложнения молекулы р-рителя. Полученные результаты согласуются с предложенным ранее механизмом р-ции (см. РЖХим, 1955, № 18, 39752), состоящим в образовании промежуточного комплекса, включающего координационную связь между электрофильным карбонильным атомом С I и неподеленной парой электронов нуклеофильного атома молекулы р-рителя. С. Басс

9Ж21. ***Цис*-отщепление при пиролизе.** DePuy C. H., King R. W. Pyrolytic *cis* eliminations. «Chem. Revs», 1960, 60, № 5, 431—457 (англ.).—Обзор р-ций, протекающих с образованием олефинов. Библ. 195 назв.

9Ж22. **Скорости взаимодействия диизоцианатов со спиртами при повышенных температурах. Каталитическое влияние три-*н*-бутиламина.** Cunningham Robert E., Mastin Thomas G. Rates of diisocyanate-alcohol reactions at elevated temperatures. Effect of tri-*n*-butyl amine catalysis. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 10, 1585—1587 (англ.).—Измерена скорость образования уретанов при взаимодействии *м*-фенилендиизоцианата (I), 2,4-толилендиизоцианата (II), 4,4′-метилен-*бис*-(фенилизоцианата) (III) и 3,3′-диметил-4,4′-бифенилендиизоцианата (IV) с октанолом-1 (V) и октанолом-2 (VI) при 115° в хлорбензоле, параллельно в отсутствие катализатора и в присутствии три-*н*-бутиламина (VII). Начальные конц-ии диизоцианатов (ДИЦ) и октанолов равнялись 0,1 н. VII — 0,01 н. Скорости р-ции выражаются ур-ниями 2-го порядка. V реагирует быстрее, чем VI. В случае I и II находят две константы скорости (k_1 и k_2), что связано с последовательным вовлечением в р-цию двух изоцианатных групп, хотя ввиду малых различий в значениях k_1 и k_2 можно предполагать некоторое наложение обеих р-ций. Значения констант скорости катализируемой и некатализируемой р-ции (в *л г-экв*$^{-1}$*мин*$^{-1}$) соответственно равны: (приведены ДИЦ, k_1 катализируемой и некатализируемой р-ции и k_2 катализируемой и некатализируемой р-ции): для р-ции ДИЦ с октанолом-1: I, 0,75, 0,14, 0,46, 0,12; II, 0,30, 0,054, 0,16, 0,027; III, 0,29, 0,04, —, —; IV, 0,10, 0,011, —, —; для р-ции с октанолом-2: I, 0,21, 0,083, 0,15, 0,42; II, 0,10, 0,033, 0,04, 0,007; III, 0,084, 0,031, —, —; IV, 0,035, 0,007, —, —. Образование побочных продуктов протекает в незначительной степени. Скорость р-ции определяли путем нагревания проб с избытком дибутиламина (для связывания непрореагировавшего ДИЦ) с последующим потенциометрич. титрованием избыточного дибутиламина 0,025 н. HCl. Вводилась поправка на кол-во добавленного VII. С. Басс

9Ж23. **Комплексное соединение хлорного железа с хлористым этиленом и его каталитическое влияние на хлорирование этилена.** Zieliński Antoni Zbigniew. Związek kompleksowy chlorku żelazowego z chlorkiem etylenu i jego wpływ katalityczny na chlorowanie etylenu. «Chem. stosow.», 1959, 3, № 3, 385—398 (польск.; рез. англ.).—При хлорировании C_2H_4 в отсутствие катализатора 25% реагирующего Cl_2 участвуют в р-ции замещения. Темная форма р-ров $FeCl_3$, образующаяся в безводн. условиях, обладает избирательным каталитич. действием и уменьшает расход Cl_2 на р-цию замещения до 1—3%. Желтая форма р-ров $FeCl_3$, образующихся в присутствии влаги, оказывает общее каталитич. влияние на хлорирование C_2H_4, но не столь селективно, расход Cl_2 на р-цию замещения составляет 3—11%. Осадок, появляющийся в темных р-рах $FeCl_3$, не оказывает каталитич. влияния на р-цию, однако его присутствие указывает на правильный ход р-ции. Темная форма является комплексом $C_2H_4Cl_2$ и $FeCl_3$, на основании эбулеоскопич. исследований ей приписывают ф-лу $FeCl_3 \cdot C_2H_4Cl_2$. Желтая форма является комплексом $FeCl_3$ с H_2O. Эти данные подтверждены исследованием спектров поглощения р-ров $FeCl_3$ в различных средах. Р. Титкова

9Ж24. **Исследование механизма циклизации псевдоионона, катализируемой кислотами. II. Действие катализатора.** Szabó Dezső. Vizsgálatok a pszeudojonon savkatalizálta ciklizációjának mechanizmusáról. II. A katalizátor hatása. «Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.», 1960, 13, № 1, 39—44 (венг.).—Установлено, что при циклизации псевдоионона (I) относительное содержание β-компонента увеличивается при увеличении силы к-ты, вызывающей циклизацию. Для выяснения этого явления исследовалось циклизующее действие H_3PO_4 и H_2SO_4. В обоих случаях при помощи 2,4-динитрофенилгидразина удалось изолировать такие 2,4-динитрофенилгидразоны (ДНФГ), которые отличались от ДНФГ α- и β-ионона. При окислении ДНФГ промежуточного продукта (II), полученного из I при действии H_3PO_4 в среде C_6H_6, выделены N-ацетил-2,4-динитрофенилгидразин и 2,4-динитрофенилгидразон ацетона. При окислении $KMnO_4$ в среде лед. CH_3COOH получен 2-метилпентандион-3,4. При действии O_3 образовалось незначительное кол-во CH_2O, а также CH_3CHO. Это указывает на наличие CH_3CH-группы. Можно предполагать, что II имеет строение ДНФГ до сих пор неизвестного ретроионона (IIа ⇄ ⇄ IIб, R всюду 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$). В случае более сильной H_2SO_4 бензольный р-р ДНФГ промежуточного продукта под влиянием $KMnO_4$ уже на холоду выделял CO_2. После окисления выделен ДНФГ пировиноградной к-ты. После озонирования образовался CH_2O. Следовательно, можно предполагать, что промежуточный продукт, полученный при циклизации с H_2SO_4, имеет структуру ДНФГ γ-ионона (III). В соответствии с полученными данными предложен механизм циклизации I при действии слабых к-т через промежуточ-

ный ион (*А*) в α-ионон (IV) и ретроионон (V) и при действии сильных к-т через промежуточный ион (*Б*) в β-ионон (VI) и в γ-ионон (VII), превращающийся далее в VI. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 18, 73294.

9Ж25. **Тиокислоты. Часть III. Механизм действия арилметаллических соединений на диароилдисульфиды и ароматические тиокислоты.** Mohamed Abdel-Fattah Elkaschef, Kamal El-Din Mokhtar. Thio-acids. Part III. Mechanism of the action of aryl-metallic compounds on diaroyl disulphides and aromatic thio-acids. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2533—2536 (англ.).—Изучена р-ция RLi (Ia — г) и RMgBr (IIa — г) с $(R'COS)_2$ (IIIa — г) и R′COSH (IVa — г, везде а $R = R' = C_6H_5$, б $R = R' = n\text{-}CH_3OC_6H_4$, в $R = R' = n\text{-}CH_3C_6H_4$, г $R = R' = n\text{-}ClC_6H_4$). Показано, что р-ция с I протекает так же, как с изученными ранее (см. часть II РЖХим, 1960, № 7, 26603) II. Предложена следующая схема взаимодействия I и II с III: 1) III → → 2 R′COS; 2) 2 R′COS° + I (или II) → R′COSM (V) + + R′COSR (VI) (M = Li, MgBr); 3) V + 2 I (или 2 II) → $R'R_2CSM$ (VII); VI + 2 I (или 2 II) → $R'R_2COM$ (VIII); 4) V + VII → $R'COSCR'R_2$ (IX). Первая стадия приведенной выше схемы доказана выделением IVг и IVв при р-ции IIIг с Ia и IIIв с Iб—в. При избытке I — II образуются VII и VIII. 3 моля Ia—б или IIa—б приводят только к IX, в то время как 6 молей IIa дают VIII и после бензилирования приводят к IX. Р-ция V→VII протекает легче, чем VI→VIII. Предложена следующая схема р-ции I и II с IV: 1) V → R′COS· + M; 2) 2R′COS·→III; 3) COS·→R· + COS; 4) I + COS→V. 3 моля Ia или IIa с Va дают IX и VIII. Схема подтверждена выделением Vб и IIIa при р-ции 3 молей Iб—в с 1 молем Va. Р-р 2,74 *г* IIIa в сухом C_6H_6 прибавляют к IIв (из 3,8 *мл* $n\text{-}BrC_6H_4CH_3$) в эфире, оставляют на 12 час., кипятят 4 часа, разлагают разб. HCl при 0°, получают 1,1 *г* IX ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = C_6H_5$) (IXд), т. пл. 136° (из сп.). IIa (из 1,6 *мл* BrC_6H_5) и 1,7 *г* IIIг дают 0,3 *г* $n\text{-}ClC_6H_4COOH$. Продукт р-ции IIa (из 12,6 *мл* BrC_6H_5) и 5,5 *г* IIIa обрабатывают 4,6 *мл* C_6H_5COCl, кипятят 4 часа, выливают в разб. H_2SO_4 при 0°, выделяют VIIIa (M = H), выход 3,8 *г*, т. пл. 163°, и IXa, выход 0,35 *г*, т. пл. 188°. Из Ia (из 0,83 *г* Li и 6,3 *мл* BrC_6H_5) и 5,5 *г* IIIa получают 2,8 *г* IXa и VIIIa (M = H). Р-ция Iб (из 3,7 *мл* $n\text{-}BrC_6H_4OCH_3$) и 2,75 *г* IIIa приводит к 0,53 *г* C_6H_5COOH и 0,25 *г* серы. После разложения водой продуктов взаимодействия 2,74 *г* IIIa и Iв (из 3,8 *мл* $n\text{-}BrC_6H_4CH_3$) выделена IVa. При р-ции 2,74 *г* IIIa с Iв (из 6,3 *г* $n\text{-}BrC_6H_4CH_3$) и разложении разб. H_2SO_4 получают IXд, при разложении водой образуется 1,6 *г* C_6H_5COOH. 1,7 *г* IIIг и Ia (из 1,6 *мл* BrC_6H_5) дают 1,1 *г* $n\text{-}ClC_6H_4COOH$ и 0,4 *г* IVг, т. пл. 187° (из петр. эф.). Взаимодействие Ia (из 3,1 *мл* BrC_6H_5) и 3,4 *г* IIIб приводит к 1,1 *г* IX ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3OC_6H_4$), т. пл. 178° (из петр. эф.). При р-ции 3,4 *г* IIIб и Iб (из 3,8 *мл* $CH_3OC_6H_4Br$) выделяют 1,7 *г* $CH_3OC_6H_4COOH$. 3,34 *г* IIIб и Iв (из 4 *мл* или 6,3 *мл* $n\text{-}CH_3C_6H_4Br$) дают $CH_3OC_6H_4COOH$. Из 2,76 *г* IVa и Ia (из 6,3 *мл* BrC_6H_5) получают после разложения к-той VIIIa (M = H), выход 2,4 *г*, и 0,2 *г* IXa; разложение водой приводит к 2,6 *г* VIIIa (M = H) и 2,3 *г* IVa. 2,76 *г* IVa и Iб (из 7,5 *мл* $BrC_6H_4OCH_3$) после кислого разложения дают 2,0 *г* $CH_3OC_6H_4COOH$ и 0,2 *г* IIIa. Р-ция Iв (из 11,3 *мл* $CH_3C_6H_4Br$) и IVa приводит к 1,1 *г* IIIa. Т. Мелентьева

9Ж26. **Реакции карбенов как промежуточных соединений.** Инамота Н. Reactions of carbenes as intermediates. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 10, 725—737 (японск.).—Обзор. Библ. 93 назв. М. В.

9Ж27. **Свободнорадикальное замещение в ароматических соединениях.** Beckwith A. L. J. Free-radical substitution in aromatic compounds. «Proc. Roy. Austral. Chem. Inst.», 1960, 27, № 9, 400—404 (англ.).— Краткий обзор. Рассматриваются механизм р-ций, ориентация, пути теоретич. расчета реакционной способности. Библ. 7 назв. М. В.

9Ж28. **Электронные эффекты в реакции Гомберга.** Weingarten Harold. Electronic effects in the Gomberg reaction. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 1066—1067 (англ.).—Для колич. проверки влияния электроноакцепторных заместителей в бензольном ядре на соотношение относительных скоростей (ОС) в конкурирующих р-циях Гомберга проведено разложение 0,1 моля $C_6H_5N_2Cl$ в смеси (по 2 моля) C_6H_6 с C_6H_5Cl при 0—10° и $3{,}4\text{-}Cl_2C_6H_4N_2Cl$ в той же смеси. Найденные посредством газо-жидкостной хроматографии, ОС соответственно равны 1,35 и 0,73. Полученные данные находятся в хорошем согласии с известными ранее (см. РЖХим, 1958, № 12, 39572). Ю. Сорокин

9Ж29. **Реакции алкильных радикалов. Часть VI. Реакции метильных радикалов с алифатическими альдегидами.** Birrell R. N., Trotman-Dickenson A. F. The reactions of alkyl radicals. Part VI. The reactions of methyl radicals with aliphatic aldehydes. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2059—2063 (англ.).—Определены константы скорости р-ции радикалов $CH_3\cdot$, получаемых разложением ди-*трет*-бутилперекиси, с уксусным, *н*-масляным (I), изомасляным (II), *н*-валериановым (III), изовалериановым (IV), 2-метилмасляным (V), пивалиновым (VI) и кротоновым (VII) альдегидами в интервале т-р 119—175°. Ниже перечисляются в-во, *E*(акт.) в *ккал/моль* и log *A* *моль*$^{-1}$*см*^{3}·*сек*$^{-1}$: I, 7,3, 11,8; II, 8,7, 12,6; III, 8,0, 12,1; IV, 8,4, 12,3; V 10,4, 13,1; VI, 10,2, 13,0; VII, 10,9, 13,3. Несмотря на различие аррениусовых параметров log *k* при 182° практически одинаковы для всех альдегидов (~8,2 *моль*$^{-1}$*см*^{3}*сек*$^{-1}$) и не зависят от природы алкильных групп. Часть V см. РЖХим, 1961, 4Б407. Л. Романов

9Ж30. **Использование хлоридов железа и меди для улавливания промежуточных радикальных продуктов и синтеза алкилхлоридов.** Kumamoto J., De La Mare H. E., Rust F. F. The use of cupric and ferric chlorides in the trappung of radical intermediates and the synthesis of alkyl chlorides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1935—1939 (англ.).—Алкильные радикалы, образующиеся при разложении азо-*бис*-изобутилнитрила (I), *трет*-бутилперекиси (II), ди-*трет*-бутилперекиси (III), гидроперекиси 2-тетрагидропирана (IV), 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексана (V), улавливались солями $FeCl_3$ и $CuCl_2$ с образованием соответствующих алкилхлоридов. Как промежуточные соединения предполагаются комплексы радикала и неорганич. хлорида: $R\cdot + CuCl_2 \rightarrow [R\cdots Cl\cdots CuCl] \rightarrow RCl +$ + CuCl. I разлагается в водно-диоксановом р-ре в присутствии $CuCl_2$ по ур-нию 1-го порядка относительно I и нулевого относительно $CuCl_2$. Период полураспада I при 75° равен 3,4±0,3 часа. В продуктах р-ции открыты 2-хлор-2-метилпропионитрил и тетраметилсукцинонитрил, т. пл. 162—165°. $Fe^{2+} + CuCl_2$ превращает II в *трет*-бутокси-радикал, распадающийся на ацетон и $CH_3\cdot$. Продукты р-ции содержат: CH_4, C_2H_6, CH_3Cl (7—16—30 мол.%), *трет*-бутиловый спирт и ацетон. III нагревают до 122° и затем 3 дня при 132° в сосуде со стенками, покрытыми $CuCl_2$. В продуктах р-ции найдены CH_3Cl (7—11 молей на 100 молей III), C_2H_6, CH_4 и $(CH_3)_3CCl$ (150 молей на 100 молей III), образующийся, по-видимому, по нерадикальному механизму. При разложении IV в присутствии $FeCl_3$ и $CuCl_2$ получен 4-хлор-1-бутилформиат с выходом 36%. Водн. р-р V образует в присутствии $FeSO_4$ при 25—40° много газа (C_2H_4, C_2H_6, C_4H_{10}). В жидких продуктах найдены в вес.%: CH_3OH (0,8), ацетон (77), метилэтилкетон (0,8), *трет*-амиловый спирт (3,2), этил-*трет*-амилперекись (16), 2-метилгексанол-2 (2,4). При добавлении к смеси V и $FeSO_4$ р-ра $CuCl_2$ при 25—40°

газообразные продукты не образуются. В продуктах р-ции были обнаружены CH_3OH (92 мол.%), 1,2-дихлорэтан, ацетон (6,8 мол.%), 4-хлор-2-метилбутанол-2, 2-метилбутен-2-ол-1. В тех случаях, когда циклич. гидроперекиси легко доступны, они могут явиться удобным источником получения бифункциональных производных (хлоркислот, хлороэфиров, хлоркетонов и т. д.).
Р. Калиненко

9Ж31. **Гомолитическое присоединение бромистого водорода к 1-фтор-1,1-дихлорпропену.** Кост В. Н., Сидорова Т. Т., Фрейдлина Р. Х., Несмеянов А. Н. «Докл. АН СССР», 1960, **132**, № 3, 606—608.— В развитие предыдущих исследований (РЖХим, 1961, 6Ж36) найдено, что радикал $BrCH_2\dot{C}HCCl_2F$ (I) способен гомолитически перегруппировываться в радикал $CH_2BrCHCl\dot{C}ClF$ (II). Однако скорость гомолитич. перегруппировки I в II настолько снижается стабилизующим влиянием фтора, что при взаимодействии $CH_2{=}CHCCl_2F$ (III) с HBr-газом удается выделить как продукт р-ции II с HBr — $CH_2BrCHClCClFH$ (IV), так и продукт р-ции I с HBr — $CH_2BrCH_2CCl_2F$ (V). Р-цией 1 моля $CCl_3CH_2CH_2Cl$ с 0,5 моля SbF_3 и 3 *мл* $SbCl_5$ получен $FCCl_2CH_2CH_2Cl$ (VI), выход 45%. При дегидрохлорировании VI в этилцеллозольве (VII) по описанной методике (Несмеянов А. Н., Избранные труды, **3**, 509) выделены III, выход 59%, и $FCCl{=}CHCH_2Cl$, выход 10%, т. кип. 89—90°, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 1,3219; пикрат изотиурониевой соли (ПИ), т. пл. 176—177° (из водн. сп.). Ток HBr пропускают 10 час. через 50 *г* III при освещении УФ-светом, перегонкой выделяют 32 *г* V [т. кип. 69—70°/70 *мм*, 136°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630, d_4^{20} 1,7307; ПИ, т. пл. 164° (из сп.)] и 15 *г* IV, т. кип. 72—73°/40 *мм*, 161°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4870, d_4^{20} 1,8200; ПИ, т. пл. 171° (из сп.). При дегидробромировании V KOH в VII при 0° получен III. Кроме того, V синтезирован р-цией $CCl_3CH_2CH_2Br$ с SbF_3, при этом образуется также $CCl_2{=}CHCH_2Cl$. При дегидробромировании IV получен $CHFClCCl{=}CH_2$ (VIII), выход 54%, т. кип. 84°, $n^{20}D$ 1,4290, d_4^{20} 1,3214; ПИ, т. пл. 160—161°. При озонировании VIII получены CH_2O и ClFCHCOOH, т. кип. 162°, $n^{20}D$ 1,4090; анилид, т. пл. 86—87° (из гептана). IV получен также с малым выходом р-цией $HCCl_2CHClCH_2Br$ с SbF_3. Из 50 *г* $CCl_3CH{=}CH_2$ при насыщении HBr за 2,5 часа получено 68 *г* $CHCl_2CHCl$-CH_2Br, т. кип. 84—85°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5295, d_4^{20} 1,8390.
Ф. Величко

9Ж32. **Кинетика газофазного нитрования метана азотной кислотой.** Schay G., Giber J. Kinetics of the gas phase nitration of methane by nitric acid. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, **22**, № 4, 409—433 (англ.; рез. нем., русск.).—Изучено нитрование CH_4 действием HNO_3 в газовой фазе (т-ра 280—490°, время контакта 0,5—7 сек., разбавитель N_2). Кривые конверсии проходят через максимум (15,8% при 430° и 2 сек.). На основании кинетич. данных найдено экспериментально ур-ние скорости р-ции для начального периода $w_0 = 0{,}9 \cdot 10^{15}\, e^{-46000\,RT}[CH_4]^{0,5}[HNO_3]$ и предложен ступенчатый радикальный механизм р-ции из следующих стадий: $HNO_3 + N_2 \rightarrow NO_2 + OH\cdot + N_2$; $HNO_3 + CH_4 \rightarrow NO_2 + OH\cdot + CH_4$; $OH\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + H_2O$; $CH_3\cdot + HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + OH\cdot$; $CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3NO_2$. На р-цию оказывают ингибирующее действие NO, NO_2, CO и H_2.
Л. Романов

9Ж33. **Свободнорадикальный характер реакции гидроксилирования ароматических соединений под действием кислорода, аскорбиновой кислоты и ионов железа.** Acheson R. M., Hazelwood C. M. The free radical nature of aromatic hydroxylation effected by oxygen, ascorbic acid and ferrous ions. «Biochim. et biophys. acta», 1960, **42**, № 1, 49—55 (англ.).—При гидроксилировании бензойной к-ты (I), 2-, 3-, и 4-оксибензойных к-т (2-, 3-, 4-II) действием O_2 в присутствии аскорбиновой к-ты (III), $FeSO_4$, этилендиаминтетрауксусной к-ты (IV) в фосфатном буфере при pH 3,1 и ~20° после 1 часа р-ции из I получэны 2-II, 3-II, 4-II и 2,5-диоксибензойная к-та (2,5-V) в соотношении 5 : 1 : 2 : 1 ~2; из 2-II образуются 2,3-V, 2,5-V, (в соотношении 7 : 5) и следы 2,4-V; из 3-II образуются 2,3-V, 2,5-V, 3,4-V в соотношении 5 : 4 : 8; из 4-II образуется 3,4-V. Общая степень превращения I, 2-II, 3-II в этих условиях составляла соответственно 1, 20 и 6%. Через 4 часа в продуктах р-ции I была обнаружена 2,3-V, а через 21 час — 3,4 -V. В продуктах р-ции 4-II через 21 час была обнаружена 2,4-V. При увеличении pH до 6,6 скорость р-ции значительно возрастает. Соотношение изомеров (напр., преобладание 2-II и 4-II, но не 3-II при гидроксилировании I) во всех случаях подтверждает гомолитич. механизм гидроксилирования и исключает возможность электрофильных атак на кольцо. В спец. опытах по гидроксилированию I в присутствии метилметакрилата (VI) была обнаружена значительная полимеризация VI. Это свидетельствует о том, что р-ция гидроксилирования протекает с участием свободных радикалов. При отсутствии в гидроксилирующей смеси III полимеризация VI не наблюдалась. Гидроксилирование проводили в фосфатном буфере (250 *мл*), состоящем из Na_2HPO_4 (0,947 *г*) и KH_2PO_4 (1,36 *г*) и насыщ. IV (1,0 *г*). К буферу добавляли III (3,0 *г*), $FeSO_4$ (0,20 *г*) и гидроксилируемое в-во (0,3 *г*). Р-цию проводили в атмосфере O_2 при встряхивании. По окончании р-ции смесь подкисляли H_2SO_4, насыщали $(NH_4)_2SO_4$ и экстрагировали эфиром.
Р. Калиненко

9Ж34. **Роль перекисей при медленном окислении углеводородов.** Cartlidge J., Tipper C. F. H. The role of peroxides in slow combustion of hydrocarbons. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 219 (англ.).—При изучении окисления смеси $C_3H_8 : O_2 = 2 : 1$ в проточной системе при 327° в продуктах р-ции методом бумажной хроматографии алкильные гидроперекиси не обнаружены, что согласуется с результатами, полученными ранее (см. РЖХим, 1960, № 19, 77240). Наблюдалось лишь образование H_2O_2 и продуктов присоединения H_2O_2 к альдегидам: RCH(OH)OOH и RCH(OH)OOCH-ROH. В продуктах же окисления C_4H_{10} при 315°—345° были обнаружены значительные кол-ва (5—10%) гидроперекиси бутила и продуктов присоединения ее к альдегиду ($C_4H_9OOCHROH$). Аналогично при окислении циклогексана при 300—316° и *н*-C_7H_{16} при 310° в продуктах были обнаружены соответственно моногидроперекись циклогексана и дигидроперекись гептана. Наблюдалось также образование H_2O_2 и продуктов присоединения перекисей к альдегидам. В тех случаях, когда при окислении углеводородов наблюдается образование алкилгидроперекисей, вырожденное разветвление в системе может осуществляться за счет гомот. распада алкилгидроперекисей на радикалы. Р-ции O_2 с альдегидами также могут приводить к разветвлению и относительная роль этих двух промежуточных продуктов в р-циях окисления зависит от характера углеводорода, т-ры, поверхности реакционного сосуда и соотношения сырья и O_2.
Р. Калиненко

9Ж35. **Окисление органических соединений при действии надкислот.** Цуцуми С. On the oxidation of organic compounds with peroxyacids. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 10, 701—707 (японск.).—Обзор механизмов р-ций, протекающих при действии RC(O)OOH на органич. соединения. Библ. 9 назв.
М. В.

9Ж36. **Окончательные правила номенклатуры органических соединений.**— Definitive rules for nomenclature of organic chemistry. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 21, 5545—5574 (англ.).—Свод официальных правил, принятых Комиссией по номенклатуре органич. соединений Всемирного союза чистой и прикладной химии (так называемые правила JUPAC 1957). При-

ведены основные принципы номенклатуры, правила номенклатуры для ациклич., полициклич. углеводородов, для терпенов и для основных гетероциклич. моно- и полициклич. систем. М. В.

9Ж37. **Окончательные правила номенклатуры органических соединений. Правила JUPAC 1957 г.** Saß J. Die endgültigen Regeln für die Nomenklatur der Organischen Chemie J.U.P.A.C.-Rules 1957. «Lab.-Prax.», 1960, 12, № 11, 161—164; № 12, 177—179 (нем.).—Начало публикации свода правил JUPAC (см. реф. 9Ж35). Ациклич. углеводороды. М. В.

9Ж38. **Органическая химия. Учебное пособие.** Вып. 2. Зонис С. А. Сев.-зап. заочн. политехн. ин-т, Л., 1960, 384 стр., илл., 8 р. 90 к.

9Ж39. **Органическая химия** (Юки-кагаку). Хаяси Тиваке. Токио, Сангё тосё кабусики кайся, 1958, 236 стр., илл., 300 иен (японск.)

9Ж40. **Пространственные эффекты в органической химии.** Ред. Ньюмен М. С. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1960, 719 стр., илл., 35 р. 20 к.

9Ж41. **Ионные органические реакции.** Alexander Elliot Ritchie. Podstawy jonowych reakcji organicznych. Tłum. z ang. Warszawa, PWN, 1959, 299 s., il., 50 zł. (польск.)

См. также: Строение органич. соединений 9Б48, 9Б71, 9Б122. Реакционная способность 9Ж204, 9Ж307. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и** рефераты 9Б494, 9Б496, 9Ж125, 9Ж235

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, В. М. Беликов, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Г. П. Крупина, Е. С. Тарасевич, Л. А. Хейфиц*

9Ж42. **Упрощенный метод получения натрийгидрида и сложных гидридов на его основе.** Nenitzescu Costin D., Badea Florin G. Simplified method for the preparation of sodium hydride and complex hydroides derived from it. «Bul. Inst. politehn. Bucureşti», 1958, 20, № 3, 93—98 (англ.; рез. русск., нем., франц.).—Гидрированием Na в циклогексане (I) в автоклаве получен NaH. Аналогичным путем получен LiH. В присутствии $AlCl_3$, $BF_3(C_2H_5O)_2$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_3H_7$-*изо*$)_3$ NaH восстанавливает $C_6H_5COOCH_3$ (II) в $C_6H_5CH_2OH$ (III) с выходом 15—20%. Р-цией NaH с $B(OOCCH_3)_3$ (IV) получен $Na[HB(OOCCH_3)_3]$ (V) наряду с $Na[H_2B(OOCCH_3)_2]$. III превращает C_6H_5CHO в диоксане (VI) в $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ с выходом ~100%. Получен $Na[HB(OCH_3)_3]$, который является плохим восстановителем. Из NaH и $Al(OC_2H_5)_3$ (VII) получен $Na[HAl(OC_2H_5)_3]$ (VIII), который менее реакционноспособен, чем $LiAlH_4$. VIII восстанавливает II в III в эфире в автоклаве при 70° с выходом 74%. При восстановлении II смесью NaH и VI в автоклаве выход III 59%. В автоклав емк. 0,5 *л* помещают 50 *г* Na, 5—6 железных шариков диам. 15 *мм* и I, перемешивают 2 часа под давлением H_2 150—200 *ат;* NaH получен 92%-ной чистоты. NaH в I устойчив при хранении. К суспензии NaH в VI добавляют р-р IV в VI со скоростью, обеспечивающей кипение смеси, нагревают еще 4 часа и выделяют V белого цвета, нерастворимый в органич. р-рителях. Для получения VIII проводят р-цию NaH с VII (смесь α- и β-форм) в эфире в автоклаве при перемешивании в присутствии железных шариков. С. Иоффе

9Ж43. **Реакция Шмидта как определенный метод расщепления для изомеров положения алифатических продуктов замещения. I. О месте атаки кислорода на *н*-парафины.** Pritzkow Wilhelm, Schuberth Annemarie. Die Schmidt-Reaktion als definierte Abbaumethode für stellungsisomere aliphatische Substitutionsprodukte. I. Über den Ort des Sauerstoffangriffes auf *n*-Paraffine. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1725—1732 (нем.).—С целью определения места атаки O_2 при окислении *н*-парафинов проведен анализ образующихся при окислении *н*-C_7H_{16} (I), *н*-C_9H_{20} (II) и *н*-$C_{18}H_{38}$ (III) изомерных карбонильных соединений (КС) расщеплением их по Шмидту (т-ра —20—0°) с последующим омылением продуктов расщепления в амины и хроматографированием последних на бумаге. При ~130° все вторичные С-атомы I—III подвергаются воздействию O_2 почти в равной мере. Образующиеся при окислении I—III сложные эфиры перед расщеплением предварительно омыляют, а спирты действием CrO_3 в лед. CH_3COOH окисляют соответственно в кетоны или альдегиды. Спирты и олефины претерпевают расщепление по Шмидту при более высоких т-рах (от 0—10° до 50—60°). 476 *г* II с добавкой 0,1% Mn-соли стеариновой к-ты (IV к-та) окисляют воздухом при 120—130° (давл. ~1 *ата*, 25 час.), подщелачивают 2 н. NaOH до pH 8,2—10, водн. р-р Na-солей карбоновых к-т упаривают досуха и анализируют. Оставшиеся после отделения к-т и неизмененного II нейтр. продукты (50 *г*) освобождают от сложных эфиров кипячением 3 часа с двойным избытком 20%-ной KOH, выход нейтр. продуктов без эфиров (НП) 23 *г*, т. кип. 82—116°/22 *мм*. Аналогично аутоокислением 229 *г* III в присутствии 0,1% Mn-соли IV (120—130°, 11 час.) получают 233 *г* продуктов окисления, выход НП 10 *г*, а окисление 1710 *г* I с добавкой 0,1% Co-соли IV (120—130°, давл. 5—6 *ати*, 2 часа) дает 1140 *г* продуктов окисления, выход НП 23 *г*, т. кип. 142—176°/760 *мм*. 21,3 *г* НП (из II) нагревают 3 часа при 170° с ангидридом фталевой к-ты и пиридином в мол. отношении к спиртам соответственно 2 : 1 и 3 : 1, выливают в воду, нейтрализуют 2 н. KOH до pH 8,2—10, C_6H_6 извлекают 5,9 *г* смеси изомерных нонанонов; из водн. слоя омылением избытком 2 н. KOH (2 часа) с последующей перегонкой с паром выделяют изомерные нонанолы, выход 8,2 *г*. Аналогично из 40 *г* НП (из I) выделяют 11 *г* изомерных гептанонов и 7 *г* гептанолов. К 10%-ному р-ру 6 *г* последних в CH_3COOH приливают по каплям стехиометрич. кол-во 1 *М* р-ра CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH (25—30°, 30—60 мин.), выливают в воду, избыток CrO_3 восстанавливают насыщ. р-ром $FeSO_4$, перегонкой с паром выделяют 4,3 *г* изомерных гептанонов. Из 5,2 *г* смеси изомерных $C_9H_{19}OH$ получают 3,3 *г*, а из 4,4 *г* НП (из III) — 2,9 *г* соответствующих КС. К смеси 5 ммолей изомерных КС, выделенных непосредственно из продуктов окисления I—III или полученных окислением соответствующих смесей спиртов, и 5 ммолей HN_3 в $CHCl_3$ [конц-ия 1,2—2 *М;* получен по методу (Wolff H., Org. Reactions, 1946, 111, 307)] прибавляют 2 *мл* конц. H_2SO_4 (⩽0°), продукты разложения по окончании выделения N_2 разбавляют 20 *мл* воды, освобождают от $CHCl_3$, омыляют (5 час. кипячения), разбавляют 20 *мл* воды и с паром отгоняют нейтр. продукты. Остаток подщелачивают 50 *мл* 20%-ной KOH, выделившиеся амины отгоняют в лед. CH_3COOH и хроматографируют на бумаге. Во всех случаях идентифицированы все амины от CH_3NH_2 до *н*-$C_{n-2}H_{2n-3}NH_2$ (значения R_f повышаются в том же порядке), где *n* — число С-атомов в исходном КС (и, следовательно, I—III), что по данным подобного разложения индивидуальных гептанонов соответствует содержанию в продуктах окисления I—III почти равных кол-в всех возможных изомерных кетонов и вторичных спиртов. Смесь 5 *мэкв* сухих Na-солей к-т, выделенных из продуктов окисления I—III, и 7,8 ммоля NaN_3 прибавляют к 5 *мл* H_2SO_4 в 20 *мл* $CHCl_3$ (25°), нагревают 1 час (~60°), разбавляют 30 *мл* воды, обрабатывают и хроматографируют. Идентифициро-

ваны все амины от CH_3NH_2 до *н*-$C_{n-3}H_{2n-5}NH_2$ (интенсивность полос немного понижается в том же порядке), где *n* — число С-атомов в исходном **I—III**, что соответствует содержанию в продуктах окисления I—III всех предельных нормальных к-т с числом С-атомов от 1 до $n-2$ в почти равных кол-вах (содержание нормальных к-т состава C_{n-1} и C_n незначительно). О. Нефедов

9Ж44. **Реакция Шмидта как определенный метод расщепления для изомеров положения алифатических продуктов замещения. II. О месте атаки кислорода на сложные эфиры нормальных карбоновых кислот.** Pritzkow Wilhelm, Dietzsch Klaus. Die Schmidt-Reaktion als definierte Abbaumethode für stellungsisomere aliphatische Substitutionsprodukte. II. Über den Ort des Sauerstoffangriffes auf *n*-Carbonsäureester. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1733—1740 (нем.).— Установлено, что расщепление по Шмидту (см. реф. 9Ж42) эфиров изомерных кетокапроновых к-т $H(CH_2)_nCO(CH_2)_{4-n}COOR$ (I) ($R=C_2H_5$) (**Ia**), где $n=1—4$ (т-ра $\leqslant 0°$), приводит к соответствующим аминам $H(CH_2)_nNH_2$ (II) и аминокислотам $H_2N(CH_2)_{4-n}COOH$ (III) (за исключением III с $n=4$). Применением этого метода анализа к исследованию продуктов аутоокисления (АО) *н*-$C_5H_{11}COOCH_3$ (**IV**) показано, что последние содержат примерно равные кол-ва I ($R=CH_3$) (Iб) (где $n=1$, 2 и 4) и *н*-$C_3H_7COCH_3$ (**V**) (образуется вследствие легкости омыления и декарбоксилирования в условиях АО Iб с $n=3$), и, следовательно, атака O_2 при АО IV при 130° направлена почти в равной мере на все вторичные С-атомы **IV**. Синтезированы изомерные Ia (указаны *n*, исходное в-во, выход Ia в % на исходное в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}): 4, *н*-$C_4H_9C(=NOH)COOC_2H_5$, 39, 88—89/12, 1,4211, 0,978; 3, *н*-$C_3H_7CO(COOC_2H_5)_2$, 81, 86—88/10, 1,4292, 0,994; 2, $(CH_2CO)_2O$ и C_2H_5MgJ, 7, 97—98/10, 1,4269, 1,000; 1, $C_2H_5OCOCH_2CH_2CH(CH_3CO)COOC_2H_5$, 30, 88—89/5, 1,4271, 0,994. **Iб** расщепляют действием эквивалентного кол-ва HN_3 в $CHCl_3$ в присутствии H_2SO_4 при $\leqslant 0°$, как описано в предыдущем сообщении, образующийся II отгоняют в 0,1 н. H_2SO_4 и хроматографируют на бумаге (указаны *n* и выход **II** в %): 4, 35; 3, 34—35; 2, 45—52; 1, 15—16. В остатке после отгонки II также хроматографированием на бумаге идентифицируют III. Через ~450 *г* **IV** [в ряде опытов с добавкой 0,1% (*н*-$C_{17}H_{35}COO)_2Co$] пропускают 25 час. при 130° воздух со скоростью 20 *л/час*. Продукты АО [содержание карбонильных соединений (КС) 9—10%] разбавляют равным объемом C_6H_6, экстрагируют примерно эквивалентным кол-вом 2 н. NaOH (щел. экстракт), фракционированием остатка выделяют летучие КС, 2,4 вес.% фракции, т. кип. 85—91°/10 *мм*, и 4,1 вес.% фракции, т. кип. 91—95°/10 *мм*, которые по данным расщепления по Шмидту и последующего хроматографирования на бумаге содержат **Iб** ($n=1$, 2 и 4), и 1,6 вес.% фракции, т. кип. 95°/10 *мм* — 140°/3 *мм*, содержащей **Iб** ($n=1$ и 2). Летучие КС обрабатывают 2,4-динитрофенилгидразином и р-р образовавшихся 2,4-динитрофенилгидразонов в $CHCl_3$ хроматографируют на бумаге, идентифицированы **V**, CH_3CHO, КС состава C_3, а также небольшие кол-ва КС состава C_4 и альдегида C_5. Расщепление по Шмидту щел. экстракта приводит к образованию (также по данным хроматографирования на бумаге) II с $n=$ от 1 до 5 (интенсивность полос уменьшается в том же порядке), что указывает на содержание в продуктах АО карбоновых к-т с числом С-атомов от 2 до 6. $C_6H_{11}COOCH_3$ (**VI**) окисляют воздухом (скорость подачи 20 *л/час*) при 100° до содержания перекисей 4,9—7% (продолжительность до 100 час.), остаток после отгонки неизмененного VI содержит 55,6% α-гидроперекиси **VI**. Последняя отличается большой стабильностью (не разлагается при выдержке 4 дня при ~20°) и при гидрировании над $Pd/BaSO_4$ образует α-окси-VI (т. кип. 55—60°/0,5 *мм*), который действием NaOH омыляют в α-оксициклогексанкарбоновую к-ту, т. пл. 107—108° (из воды). О. Н.

9Ж45. **Несимметричные тетраалкилметаны. IV. Общий метод синтеза тетраалкилметанов.** Rabjohn Norman, Phillips L. V., DeFeo R. J. Unsymmetrical tetraalkylmethanes. IV. General method of synthesis of tetraalkylmethanes. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 12, 1964—1969 (англ.).—Исходя из несимметрич. кетонов синтезированы $RR'R''C(CH_2)_3R'''$ (I). Кетоны по описанному ранее методу (Cope A. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3452) превращены в $RR'C=C(CN)-COOR''$ (II). Приведены R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$: C_2H_5, C_3H_7, C_2H_5, 59, 100—103/15, 1,4642; CH_3, C_6H_{13}, C_2H_5 (**IIa**), —, 134—137/3, 1,4649; C_3H_7, C_4H_9, C_2H_5, 74, 158—160/15, 1,4654; C_2H_5, C_7H_{15}, C_2H_5, 81, 139—142/1, 1,4651; C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_2H_5, 88, 153—156/1, 1,4652; C_7H_{15}, C_8H_{17}, CH_3, 68, 208—210/3, 1,4661; C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, C_2H_5, 51, 199—201/0,5, 1,4660; $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, C_2H_5, 69, 220—222/1,5, 1,4690. Взаимодействием II с реактивом Гриньяра получены $RR'R''CCH(CN)COOR'''$ (III). Метод А: к 0,16 моля **IIa** и 0,8 *г* Cu_2J_2 в 93 *мл* эфира прибавляют $C_{10}H_{21}MgBr$ (из 0,24 *г-атома* Mg и 0,24 моля $C_{10}H_{21}Br$ в 100 *мл* эфира), кипятят 1 час, через 20 час. (~20°) смесь выливают в 47 *мл* конц. HCl и 100 *г* льда, эфиром извлекают **III** ($R=CH_3$, $R'=C_6H_{13}$, $R''=C_{10}H_{21}$, $R'''=C_2H_5$) (**IIIa**), выход 78,5%, т. кип. 200—204°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4529, 5,66 *г* эйкозана и 1,76 *г* в-ва, т. кип. 120—126°/1 *мм*. При прибавлении эфирного р-ра **IIa** к смеси $C_{10}H_{21}MgBr$ и Cu_2J_2 (метод Б) образуется 29% **IIIa**. При проведении р-ции в отсутствие Cu_2J_2 по методу А получено 46,9% **IIIa**, а по методу Б 43%. Аналогично получены III (приведены R, R′, R″, R‴, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): C_2H_5, C_3H_7, $C_{12}H_{25}$, C_2H_5, 60, 195—198/1, 1,4550; C_3H_7, C_4H_9, $C_{10}H_{21}$, C_2H_5, 65, 178—180/1, 1,4552; C_2H_5, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_2H_5, 81, 190—194/1, 1,4549; C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_2H_5, 71, 186—190/1, 1,4549; C_7H_{15}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, CH_3, 60, 238—240/0,5, 1,4590. Смесь 2,4 моля 85%-ного KOH в 660 *мл* воды, 0,49 моля **IIIa** и 128 *мл* спирта кипятят 6 час., спирт упаривают, добавляют 800 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и кипятят 4 часа, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, остаток размешивают с 0,8 *г* порошка Cu, декарбоксилируют при 150—160°, в смесь пропускают CO_2, затем нагревают короткое время при 180°, выделяют $C_{10}H_{21}C(CH_3)(C_6H_{13})-CH_2CN$, выход 86%, т. кип. 181—183°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4493. Аналогично получены $RR'R''CCH_2CN$ (приведены R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): C_2H_5, C_3H_7, $C_{12}H_{25}$, 56, 172—175/1, 1,4520; C_3H_7, C_4H_9, $C_{10}H_{21}$, 69, 168—170/1, 1,4522; C_2H_5, C_7H_{15}, C_8H_{17} (**IV**), 87, 177—180/1, 1,4521; C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, 85, 169—173/1, 1,4510; C_7H_{15}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, 96, 226—228/1, 1,4570; C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, 78, 262—265/0,5, 1,4580; $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, 36, 278—281/0,5, 1,4598. К $C_7H_{15}MgBr$ (из 0,78 *г-атома* Mg и 0,77 моля $C_7H_{15}Br$ в 400 *мл* эфира) прибавляют 0,51 моля **IV**, кипятят 11 час., выливают в смесь 180 *мл* конц. HCl и 280 *г* льда, органич. слой упаривают, остаток выливают в 65 *мл* конц. HCl и 450 *мл* воды, кипятят 1 час, эфиром извлекают $RR'R''CCH_2COR'''$ (V) ($R=C_2H_5$, $R'=C_8H_{17}$, $R''=R'''=C_7H_{15}$), выход 83%, т. кип. 212—214°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4548. Аналогично получены V (здесь и далее приведены R, R′, R″, R‴, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): C_2H_5, C_3H_7, $C_{12}H_{25}$, C_7H_{15}, 43, 215—216°/1, 1,4551; C_3H_7, C_4H_9, $C_{10}H_{21}$, C_7H_{15}, 86, 223—225/2, 1,4540; CH_3, C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$, C_7H_{15}, 75, 202—206/1, 1,4531; C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_6H_{13} (**Va**), 42, 195—197/1, 1,4531; C_7H_{15}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, C_7H_{15}, 88, 253—256/1, 1,4582; $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, C_7H_{15}, 57, 270—273/0,5, 1,4613; C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{18}H_{37}$, 71, 292—295/0,1, 1,4620. При восстановлении 0,32 моля **Va** в 160 *мл* эфира с помощью 0,34 моля $LiAlH_4$ в 640 *мл* эфира получают $RR'R''CCH_2CHOHR'''$ (VI) ($R=C_5H_{11}$, $R'=C_7H_{15}$, $R''=R'''=C_6H_{13}$), выход 98%, т. кип. 199—203°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4580. Восстановить **Va** $NaBH_4$ не удалось. Аналогично получены **VI**: C_2H_5, C_3H_7, $C_{12}H_{25}$, C_7H_{15}, 93,

207—210/1, 1,4592; C_3H_7, C_4H_9, $C_{10}H_{21}$, C_7H_{15} (**VIa**), 95, 221—223/2, 1,4588; C_2H_5, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_7H_{15}, 97, 193—195/0,5, 1,4591; CH_3, C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$, C_7H_{15}, 96, 200—204/1, 1,4572; C_7H_{15}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, C_7H_{15}, 96, 256—260/0,5, 1,4610; $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, C_7H_{15}, 77, 290—293/0,5, 1,4633; C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{18}H_{37}$, 91, 305—306/0,1, 1,4636. Смесь 0,3 моля VIa и 20 *г* безводн. $KHSO_4$ нагревают 24 часа при пониженном давлении при 150—160°, охлаждают, р-р декантируют, эфиром извлекают смесь $RR'R''CCH=CHCH_2R'''$ и $RR'R''CCH_2CH=CHR'''$ (VII) ($R = C_3H_7$, $R' = C_4H_9$, $R'' = C_{10}H_{21}$, $R''' = C_6H_{13}$) (VIIa), выход 94%, т. кип. 218—220°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4562. 51 *г* VIIa в 75 *мл* метилциклогексана гидрируют 7 час. над 10 *г* скелетного Ni при 180° и 228 *ат*, получают I ($R = C_3H_7$, $R' = C_4H_9$, $R'' = C_{10}H_{21}$, $R''' = C_6H_{13}$), выход 88%, т. кип. 200—201°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4524. Аналогично получены VII и I (приведены R, R′, R″, R‴, выход в % VII, его т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$ и выход в % I, его т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): C_2H_5, C_3H_7, $C_{12}H_{25}$, C_6H_{13}, 91, 189—193/1, 1,4569, 84, 195—196/1, 1,4521; C_2H_5, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_6H_{13}, 92, 200—203/2, 1,4570, 93, 189—190/1, 1,4520; CH_3, C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$, C_6H_{13}, 98, 193—196/1, 1,4549, 85, 190—191/1, 1,4501; C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_5H_{11}, 90, 185—187/1, 1,4559, 94, 180—182/1, 1,4508; C_7H_{15}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, C_6H_{13}, 98, 243—246/0,5, 1,4599, 92, 243—245/0,5, 1,4560; $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, C_6H_{13}, 92, 259—261/0,5, 1,4630, 82, 268—270/0,5, 1,4596; C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{17}H_{35}$, 91, 292—295/0,1, 1,4629, 68, 198—300/0,05, 1,4610. Приведены данные ИК-спектров I и III. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 20, 71384.

Л. Блинова

9Ж46. **Химия 1,2-диеновых (алленовых) углеводородов.** Пансевич-Коляда В. И. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т», 1959, вып. 87, 3—38.—Обзор. Библ. 120 назв.

9Ж47. **Получение бромида аллильного типа $C_7H_{13}Br$ и конденсация его по реакции Гриньяра — Вюрца.** Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Монкова А. П. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2161—2164.—Синтезированы $(CH_3)_3CC(=CH_2)CH_2R$ (I) конденсацией 3¹-бром-2,2,3-триметилбутена-3, полученного бромированием N-бромсукцинимидом 2,2,3-триметилбутена-3, с RMgX (где X — галоид). Приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, 64, 127—127,5/760, 1,4150, 0,7315; *н*-C_4H_9, 34, 70/36, 1,4396, 0,7736, *трет*-C_4H_9, 70,5, 62—63/15, 1,4520, 0,7939; *н*-C_7H_{15}, 50, 90/8, 1,4440, 0,7887; $CH_2C(=CH_2)C(CH_3)_3$, 26,7, 88/12, 1,4550, 0,8016; $CH_2C_6H_5$, 53, 88/13, 1,5030, 0,8824. Гидрирование I в автоклаве над Ni при 160—170° и начальном давлении H_2 100 *ат* дает соответствующие $(CH_3)_3CCH(CH_3)CH_2R$ (приведены R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *н*-C_7H_{15}, 86/8, 1,4340, 0,7714; $CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_3$, 72/5, 1,4380, 0,7806; CH_2-C_6H_{11}, 105/15, 1,4550, 0,8255.

И. Болесов

9Ж48. **Химия винилацетилена. Сообщение XIX. Конденсация винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра.** Вартанян С. А., Чухаджян Г. А. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1959, **12**, № 6, 413—416 (рез. арм.).—Синтезированы $RR'COHC{\equiv}CR''$ (I) путем конденсации соответствующих винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного NaOH или смеси NaOH и KOH без р-рителей. Над 120 *г* NaOH при перемешивании пропускают при т-ре от —10 до —15° ток 85 *г* винилацетилена (II) до образования кашеобразной массы и в токе II за 3 часа прибавляют 58 *г* ацетона, т-ру повышают до 10—15°, гидролизуют водой, органич. слой нейтрализуют CO_2, выделяют I ($R = R' = CH_3$, $R'' = CH = CH_2$) (Ia), выход 67,3%, т. кип. 62—63°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780. При проведении р-ции в присутствии смеси NaOH и KOH выход Ia 83%. Аналогично получены I (приведены R, R′, R″, т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, выход I в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): CH_3, C_2H_5, $CH{=}CH_2$, —5, 15, 84,4, 69—70/12, 1,4800; $RR' = (CH_2)_5$, $CH{=}CH_2$, от —10 до —5, 15, 81, 81—83/1, 1,5160; CH_3, C_4H_9, $CH{=}CH_2$, —5, 15, 60, 58—59/1, 1,4730; CH_3, C_2H_5, циклогексен-1, —5, 25, 48, 120—121/9, 1,500; CH_3, C_2H_5, циклопентен-1, —5, 25, 56,3, 78,5—79/1, 1,5090. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1960, № 9, 34733.

Л. Блинова

9Ж49. **1,3-пропандиолы и их производные.** Joshi Vimal S., Miss, Bhide B. V. 1:3-propanediols and their derivatives. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 8, 461—464 (англ.).—Восстановлением диалкилпроизводных малоновой к-ты синтезированы $RR'C(CH_2OH)$-CH_2OH (I), их дифенилуретаны (ДФУ) и диэтиламиноэтиловые эфиры (ДАЭ). Алкилмалонаты получены алкилированием $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5-ONa. Р-р 0,05 моля $C_{12}H_{25}(CH_3)C(COOC_2H_5)_2$ (из $C_{12}H_{25}$-$CNa(COOC_2H_5)_2$ и CH_3J, т. кип. 187°/4 *мм*) в 50 *мл* эфира прибавляют 2 часа к суспензии 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 125 *мл* эфира, кипятят 5 час., разлагают водой, отделяют эфирный слой, остаток разлагают H_2SO_4 и экстрагируют эфиром, из объединенного эфирного р-ра выделяют 8 *г* I ($R = C_{12}H_{25}$, $R' = CH_3$) (**Ia**), 63—65° (из петр. эф.); ДФУ, т. пл. 74—75°. 0,5 моля **Ia** прибавляют к 0,015 моля Na-пыли в 10 *мл* C_6H_6 (без тиофена), кипятят 2 часа до растворения Na, к охлажд. р-ру прибавляют $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в C_6H_6 и кипятят 40 час., из органич. слоя выделяют ДАЭ **Ia**, выход 20%, т. кип. 195—200°/1,5 *мм*. Аналогично получены I (указаны R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, т. пл. ДФУ в °С, выход в % и т. кип. в °С/*мм* ДАЭ): CH_3, CH_3, 21, —, 127, 141—142, 81, 108—111/3,5; C_2H_5, C_2H_5, 25, —, 61,5, 110, 83, 140—145/7; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 25, —, 59, 144—145, 89, 147—152/4,5; *изо*-C_3H_7, H, 19, 151—156/37, —, —, 40, 130—135/6; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 28, 162—165, —, 145, 40, 155—160/3; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 38, 153—157/9, 75—76, 154—155, 30, 165—170/3; *н*-C_6H_{13}, *н*-C_6H_{13}, 60, 185—186/4—5, —, 123—124, 30, 165—170/4; *изо*-C_8H_{17}, *изо*-C_8H_{17}, 34, 167—172, —, 85—86, 36, 245—250/3; $C_6H_5CH_2$, C_6H_5-CH_2, 31, 230—260/5, —, 190—191, 40, 230—235/7; *изо*-C_6H_{13}, *изо*-C_6H_{13}, 15, —, 165—170/4, 118—119, —, —.

Р. Т.

9Ж50. **Синтез высших алифатических активных третичных спиртов, исходя из 2-метилбутанола-1.** Thaker K. A., Vasi I. G. Synthesis of higher aliphatic active tertiary alcohols from 2-methyl butan-1-ol. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **BC19**, № 8, B322—B323 (англ.).—Исходя из (—)-$C_2H_5CH(CH_3)CH_2OH$ (I) синтезированы оптически активные спирты (+)-C_2H_5CH-$(CH_3)CH_2CR(OH)CH_3$ (II), где $R = CH_3C_6H_{13}$. Бромированием I ($P + Br_2$) получен с выходом 47,3% (+)-1-бром-2-метилбутан (III), т. кип. 116—122°, d_4^{32} 1,217, $[\alpha]^{32}D$ +0,2629° (l 2). Из III, Mg и кетонов в обычных условиях синтеза Гриньяра, при т-ре < 10°, получены II (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/20 *мм*, $n^{28}D$, d_4^{28}, $[\alpha]^{28}D$ при $l = 2$: CH_3, 48,5, 56—70, 1,420, 0,8065, +0,4216; C_2H_5, 59, 70—82, 1,426, 0,8213, +0,2619; *н*-C_3H_7, 41,7, 95—103, 1,431, 0,8258, +0,1997; *н*-C_4H_9, 45, 119—125, 1,435, 0,8264, +0,1573; *н*-C_5H_{11}, 53,5, 143—155, 1,438, 0,8270, +0,1391; *н*-C_6H_{13}, 32,6, 160—170, 1,440, 0,8272, +0,1270.

Г. Кондратьева

9Ж51. **Исследование простых эфиров с аллильным положением двойной связи. VI. Эфиры 2,4,7-триметил-октен-2-ола-4.** Пансевич-Коляда В. И., Галушева Т. А. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 2, 469—472.—Изучена этерификация 2,4,7-триметилоктен-2-ола-4 (I) первичными одноатомными спиртами с образованием $(CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)(OR)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (II), где здесь и далее **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R =$ *н*-C_3H_7, **г** $R =$ *н*-C_4H_9, **д** $R =$ *изо*-C_4H_9, **е** $R =$ *изо*-C_5H_{11}, **ж** R = = аллил, **з** $R = C_6H_5CH_2$, **и** $R = CH_2OHCH_2$, **к** $R = CH_2$-$OHCHOHCH_2$. При окислении 10,3 *г* **IIa** посредством 3%-ного $KMnO_4$ (2 суток) выделены ацетон и $(CH_3)_2$-$C(OH)COC(CH_3)(OCH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (III), выход 2,5 *г*, т. кип. 100—102°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4361, d_4^{20} 0,9325. К 10 *г* I прибавляют 20—25 *г* соответствующего спирта и 3—4 *мл* H_2SO_4 (1 : 5), затем к смеси прибавляют

воду и из органич. слоя выделяют **II** (приведены II, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **а**, 82,4, 58—59/2, 1,4380, 0,8221; **б**, 68, 64—65/2, 1,4390, 0,8208; **в**, 63, 71—74/1, 1,4392, 0,8234; **г**, 44,7, 95—97,5/4, 1,4395, 0,8229; **д**, 40, 86—89/4, 1,4371, 0,8171; **е**, 35,2, 102—103,5/3, 1,4385, 0,8179; **ж**, 66,9, 77,5—79/2, 1,4468, 0,8320; **з**, 23,6, 150—152/3, 1,4902, 0,9232; **и**, 35,7, 173/2, 1,4572, 0,8703; **к**, 52,7, 194—197/2, 1,4635, 0,9451. Приведены данные ИК-спектра III. Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 4, 13403.

Л. Блинова

9Ж52. **О катализируемом кислотами разложении изомерных гидроперекисей *н*-октана.** Pritzkow Wilhelm, Schaefer Hans. Über die durch Säuren katalysierte Zersetzung der isomeren Hydroperoxy-*n*-octane. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 2151—2156 (нем.).—Исследован распад 1-(I), 2-(II), 3-(III), 4-гидроперекисей *н*-октана (IV) и 3-гидроперекиси *н*-гептана (V). Разложение проводилось в 0,1 *M* р-ре CH_3COOH в присутствии $HClO_4$ (0,01 *M*) при 60°. Реакционная смесь обрабатывалась р-ром 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$, гидразоны извлекались бензолом и идентифицировались по хроматограмме на бумаге. Установлено, что из двух возможных направлений распада I—V: $RR'CHOOH + H^+ \rightleftarrows RR'CHOO^+H_2 \rightarrow RR'CHO^+$ (VI) (A) $RCOR' + H^+ \xleftarrow{H^+}$ VI $\rightarrow RC^+HOR' \rightarrow RCHO + R'OH$ (Б) — осуществляется главным образом первое (А). Доля продуктов перегруппировки катиона VI по схеме Б составляет 4—6% в случае вторичных гидроперекисей и 0,1% при разложении I. Приводятся исходное в-во, т. кип. в °С/8·10^{-3}—10^{-2} *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, продукт разложения, выход в мол. %: I, 40—44, 1,4314, 0,8787, CH_2O, 0,1, *н*-$C_7H_{15}CHO$, 62,2; II, 39—42, 1,4299, 0,8772, CH_3CHO, 4, $C_6H_{13}COCH_3$, 80,2; III, 32—34, 1,4308, 0,8823, C_2H_5CHO, 3, $C_5H_{11}CHO$, 2, $C_5H_{11}COC_2H_5$, 80,7; IV, 35—37, 1,4297, 0,8882, C_3H_7CHO, 3, C_4H_9CHO, 3, $C_4H_9COC_3H_7$, 80,8; **V**, 32—34/0,3 *мм*, 1,4266, 0,8825, C_2H_5CHO, 3, C_4H_9CHO, 2, $C_4H_9COC_2H_5$, 74,1. Приведены значения R_f 2,4-динитрофенилгидразонов всех полученных карбонильных соединений [хроматографирование на бумаге с $HCONHCH_3$, р-ритель *н*-C_7H_{16} — $HCONHCH_3$ (5 : 1) и $C_6H_5C_2H_5$ — $HCONHCH_3$ (4 : 1)].

Г. Кондратьева

9Ж53. **Синтез альдегидов и ацеталей из ортоэфиров муравьиной кислоты, окиси углерода и водорода в присутствии кобальтового катализатора.** Cioni F. Piacenti C., Pino P. Synthesis of aldehydes and acetals from orthoformic esters, carbon monoxide and hydrogen in the presence of cobalt catalysts. «Chemistry and Industry», 1960, № 40, 1240—1241 (англ.).—При взаимодействии $HC(OC_2H_5)_3$ с CO и H_2 (CO : H_2 = 1) под давл. 100—200 *ата* и при 80—150° в присутствии $[Co(CO)_4]_2$ образуется 1,1-диэтоксипропан (т. кип. 124,5—125,5°, $n^{20}D$ 1,3894), $HCOOC_2H_5$ и C_2H_5OH. При этом $[Co(CO)_4]_2$ превращается в $HCo(CO)_4$. Из $HC(OC_3H_7$-*н*$)_3$ образуется 1,1-дипропоксибутан с выходом 90% (т. кип. 87—88°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4086). Из (+)-(S)-2-метилбутилортоформиата (т. кип. 105°/1,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4254, $[\alpha]^{20}D$ +2,76°) получен с выходом 95% (+)-1,1-*бис*-(S)-2-метилбутокси-3-метилпентан (т. кип. 95—96°/1,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4282, $[\alpha]^{20}D$ +4,90°). Установлено, что в двух последних р-циях ацетали образуются путем непосредственного взаимодействия ортоэфиров муравьиной к-ты с $[Co(CO)_4]_2$. Напротив, $HC(OC_3H_7$-*изо*$)_3$ (т. кип. 63°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,3944) подвергается гидроформилированию при 80°. В продуктах р-ции, кроме диизопропилацеталя, содержится значительное кол-во свободных альдегидов. Изомасляный альдегид и его диизопропилацетали являются главными продуктами р-ции, но при помощи газовой хроматографии был обнаружен *н*-масляный альдегид, что может быть объяснено изомеризацией изопропиловых групп. Процесс гидроформилирования ортоэфиров протекает через стадию образования комплекса различных изомерных олефинов с $HCo(CO)_4$.

В. Фюрст

9Ж54. **Каталитическая изомеризация γ-окисей. Превращение алкилтетрагидрофурилкарбинолов в алифатические кетоны.** Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф., Шостаковский В. М., «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2757—2759.—Изучена каталитич. изомеризация $RCH(OH)\overline{CHCH_2CH_2CH_2O}$ (**Iа—г**; **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, **в** R = *изо*-C_3H_7, **г** R = C_4H_9) над 10%-ной Pt/C в паровой фазе при 280—300° в смеси или без H_2, объемной скоростью 0,1 $час^{-1}$. Установлено, что γ-окисное кольцо I изомеризуется с раскрытием цикла по C—O-связи-1,2 соседней с боковым заместителем в α-положении и с образованием 55—60% кетона $RCOC_3H_7$; что имеет место гидрогенолиз цикла по обеим C—O-связям с образованием 35—40% кетона $RCOC_4H_9$. Полагают, что изомеризации предшествует дегидрирование **Iа—г** в $RCO\overline{CHCH_2CH_2CH_2O}$. Синтезированы с выходом 47—72% (приведены константы) исходные **Iа—г**.

А. Волков

9Ж55. **Синтез 2,4-диметил-3-окси-6-оксогептаналя.** Wiley Paul F., Weaver Ollidene. Synthesis of 2,4-dimethyl-3-hydroxy-6-oxoheptanal. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 9, 1664—1665 (англ.).—2,4-диметил-3-окси-6-оксогептаналь (I) синтезирован следующим путем. Гидрированием 2,6-диметилбензохинона-1,4 (35 *ат* при 180°) получен 2,6-диметилциклогександиол-1,4 (выход 13,5%, т. кип. 85—90°/0,3 *мм*), при окислении 0,014 моля которого с помощью 0,009 моля CrO_3 в лед. CH_3COOH (2 часа при ~20°, а затем 15 мин. при 100°) образуется 3,5-диметил-4-оксициклогексанон (II), т. кип. 86°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4690, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 143—145° (из сп.); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 125—127° (из CH_3OH). При нагревании 0,035 моля **II** с 0,35 моля $(CH_3CO)_2O$ в 120 *мл* C_5H_5N (2 часа при 100°) образуется 4-ацетокси-3,5-диметилциклогексанон (III) (выход 51%, т. кип. 120°/12 *мм*), который при действии CH_3MgJ превращается в 4-ацетокси-1,3,5-триметилциклогексанол (IV), выход 38%, т. кип. 80°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4608. При кипячении 0,041 моля **IV** с 0,55 *г* J_2 в 70 *мл* сухого толуола (4 часа) получается ацетат 2,4,6-триметилциклогексен-3-ола (**V, VI** спирт) (выход 46%, т. кип. 82—93°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4638), омылением которого водно-спирт. NaOH получен **VI**, т. кип. 85—97°/12 *мм*. При действии озона на **VI** (из 2 *г* **V**) в 100 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ (1,5 часа) с последующей отгонкой р-рителя и обработкой 0,8 *г* Zn-пыли и 1,1 *г* лед. CH_3COOH в сухом эфире получен с низким выходом неочищ. I. Приведены данные ИК-спектров **I—IV, VI** и УФ-спектра **II**.

В. Дашунин

9Ж56. **Некоторые исследования в области конденсации кетонов.** Кулиев А. М., Левшина А. М., Зульфугарова А. Г. «Азэрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1959, № 5, 29—34 (рез. азерб.).—Конденсацией CH_3COR (**а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5) над Al_2O_3 при ~20° в видоизмененном аппарате Сокслета получены соответствующие $RCOH(CH_3)CH_2COR$ (**Iа, б**). Выход **Iа** достигает 30%.

Г. Крупина

9Ж57. **Синтез *цис*-10-оксидецен-2-овой кислоты.** Fray G. I., Morgan E. D., Robinson Robert. Synthesis of *cis*-10-hydroxydec-2-enoic acil. «Tetrahedron Letters», 1960, № 13, 34—35 (англ.).—Этерификация пимелиновой к-ты с последующим восстановлением $LiAlH_4$ дает гептандиол-1,7, который с помощью HCl-к-ты и Cu_2Cl_2 превращают в 1,7-хлоргидрин и затем в $Cl(CH_2)_7OR$ (здесь и далее R = тетрагидропиранил-1), т. кип. 92—95°/0,2 *мм*. При обработке последнего NaJ в ацетоне и затем CH≡CNa в диметилформамиде образуется $CH{\equiv}C(CH_2)_7OR$, т. кип. 90—91°/0,3 *мм*, из которого действием C_2H_2 с C_2H_5MgBr с последующей обработкой CO_2 получают $RO(CH_2)_7C{\equiv}CCOOH$. Последнюю гидролизуют в $HO(CH_2)_7CH{=}CHCOOH$ (I), т. пл. 72—73°. Гидрированием I в присутствии катализатора Линдлара получают *цис*-10-оксидецен-2-овую к-ту (II),

т. пл. 73,5—74,5°. Приведены данные ИК-спектров I и II и УФ-спектра II. Г. Крупина

9Ж58. **Новый способ окисления фурана в малеиновую кислоту.** Лапкова Л. Б., Пятницкий М. П., Кипрач Л. И. «Уч. зап. Краснодарск. гос. пед. ин-та», 1959, вып. 24, 277—280.—Предложен метод получения малеиновой к-ты (I) окислением фурана (II) пергидролем (III) при ~20°. Смесь 6 *г* II и 36 *г* III выдерживают 40 дней в запаянной ампуле, упаривание смеси и высушивание остатка дает 7,3 *г* кристаллич. продукта. Хроматографирование на силикагеле, пропитанном 0,5 NH_2SO_4, и титрование показали, что выход I достигает 81% от взятой навески и 94% от общей суммы к-т в этой навеске. Нагревание смеси II и III до 80° сокращает время р-ции до 4 час. и увеличивает выход кристаллич. продуктов. И. Болесов

9Ж59. **Тетроновые кислоты.** Haynes L. J., Plimmer J. R. Tetronic acids. «Quart. Revs. London. Chem. Soc.», 1960, 14, № 3, 292—315 (англ.).—Обзор. Библ. 95 назв.

9Ж60. **Карбонилирование ацетилена окисью углерода, водородом и этанолом.** Crowe B. F. Carbonylation of acetylene with carbon monoxide, hydrogen and ethanol. «Chemistry and Industry», 1960, № 31, 1000 (англ.).—Изучено введение в ацетилен сложноэфирной и альдегидной групп при взаимодействии C_2H_2, CO и H_2 в соотношении 1 : 2 : 1 с избытком этанола при 50 *ати* при 102—112°. При этом получена фракция, т. кип. 76—80°, содержащая этилпропионат, пропионовый альдегид, ацеталь последнего и следы этилакрилата, и фракция, т. кип. 72—85°/3,5 *мм*, состоящая из диэтилового эфира янтарной к-ты, этилового эфира γ,γ-диэтоксимасляной к-ты, весовое соотношение которых остается постоянным первые несколько часов, хотя выходы их повышаются во времени. И. Болесов

9Ж61. **Новые методы введения защитной карбо-*трет*-бутоксигруппы. Синтез *трет*-бутилового эфира циануравьиной кислоты.** Carpino Louis A. New methods of introducing the carbo-*t*-butoxy protective group. Preparation of *t*-butyl cyanoformate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2725—2727 (англ.).—Карбо-*трет*-бутоксигруппа служит удобной защитной группировкой для разнообразных аминогрупп, имеющей ряд преимуществ перед другими блокирующими группировками. Описаны новые пути синтеза *трет*-бутилового эфира гидразинкарбоновой к-ты (I), промежуточного соединения при получении *трет*-бутилового эфира азидомуравьиной к-ты (II), являющегося известным карбо-*трет*-бутоксилирующим агентом (см. РЖХим, 1958, № 8, 25130; 1959, № 19, 67894), а также другого ацилирующего агента — *трет*-бутилового эфира циануравьиной к-ты (III). В предварительно нагретую суспензию $(CH_3)_3CONa$ (из 46 *г* Na) в 1500 *мл* $(CH_3)_3COH$ при перемешивании пропускают COS до прекращения экзотермич. р-ции (~2 часа), за 15—20 мин. прибавляют 355 *г* CH_3J и перемешивают ~12 час. при ~20°. Реакционную смесь обрабатывают 1 *л* воды, органич. слой высаливают K_2CO_3 и получают *трет*-бутил-S-метиловый эфир монотиоугольной к-ты (IV), выход 65%, т. кип. 60—62°/20 *мм*. Смесь 192,5 *г* IV и 72 *г* 64%-ного NH_2NH_2 кипятят, перемешивая, 24 часа, разбавляют 250 *мл* CH_2Cl_2, высаливают $MgSO_4$ и получают I высокой степени чистоты, выход 84%, т. пл. 40—41° (из лигр.-петр. эф.). К охлаждаемой льдом смеси 41,5 *мл* *трет*-C_4H_9OH, 35,2 *мл* C_5H_5N и 100 *мл* CH_2Cl_2 при перемешивании за 1,5 часа прибавляют 100 *г* бромангидрида α-бромизомасляной к-ты, перемешивают 4 часа при ~0° и 15 час. при ~20° и получают *трет*-бутиловый эфир α-бромизомасляной к-ты (V), выход 69%, т. кип. 35—37°/1,0 *мм*. Смесь 22,3 *г* V, 10,5 *г* $NaNO_2$ и 80 *мл* $(CH_3)_2O$ перемешивают 15 час., разбавляют водой, экстрагируют CH_2Cl_2 и получают *трет*-бутиловый эфир α-нитроизомасляной к-ты (VI), выход 71,4%, т. кип. 39°/0,4 *мм*. При нагревании смеси 3,8 *г* VI и 1,5 *г* 98%-ного NH_2NH_2 в течение 15 час. при 98—100° образуется I с выходом 32%. К перемешиваемому р-ру 15 *мл* 100%-ного гидразингидрата в 40 *мл* диметилформамида (VII) за 5—7 мин. прибавляют 22 *г* *трет*-бутилового эфира трихлоруксусной к-ты, перемешивают 10 час. при ~20°, прибавляют р-р 40 *г* NaOH в 500 *мл* воды, перемешивают еще 15 час. и непрерывной экстракцией выделяют I с выходом 34%. В хорошо перемешиваемую смесь *трет*-C_4H_9OK (из 20 *г* K), 500 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 400 *мл* C_6H_6 ~30 мин. пропускают CO_2, прибавляют 75 *мл* VII и 82,5 *г* C_2H_5Br, кипятят 48 час., прибавляют воду и получают возможный промежуточный продукт для синтеза I — этил-*трет*-бутиловый эфир угольной к-ты (VIII), выход 39%, т. кип. 140—141°. Взаимодействие хлоругольного эфира с суспензией *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH также приводит к VIII, выход 56%. Смесь 150 *г* N-бромсукцинимида, 5 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 0,1 *г* перекиси бензоила и 750 *мл* $CHCl_3$ кипятят 15 час., образовавшийся β-бромпропионилизоцианат (выход 110 *г*, т. кип. 60—62°/3 *мм*) за 5—8 мин. при перемешивании прибавляют к 200 *мл* *трет*-C_4H_9OH и получают *трет*-бутиловый эфир N-β-бромпропионилкарбаминовой к-ты (IX), выход 61,5%, т. пл. 100—103°. К перемешиваемому р-ру 93 *г* NaOH в 1500 *мл* воды при 75—80° в одну порцию прибавляют 139 *г* IX, через 2—3 мин. фильтруют, быстро охлаждают до ~0° и получают *трет*-бутиловый эфир карбаминовой к-ты (X), выход 73%, т. пл. 108—110°. К смеси 35,2 *г* *трет*-C_4H_9OH, 37,6 *г* C_5H_5N и 100 *мл* CH_2Cl_2 при перемешивании при ~0° за 1 час прибавляют 64,8 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира щавелевой к-ты, перемешивают 4 часа при ~0°, ~12 час. при ~20°, прибавляют воду и получают этил-*трет*-бутиловый эфир щавелевой к-ты (XI), выход 79,4%, т. кип. 48°/1,0 *мм*. Аналогично синтезируют этил-*трет*-амиловый эфир щавелевой к-ты (XII), выход 70%, т. кип. 46°/0,3 *мм*. К р-ру 100 *г* XI в 30 *мл* спирта за 3—5 мин. прибавляют 40 *мл* конц. NH_4OH, выдерживают 12 час. при ~20°, прибавляют 200 *мл* CH_2Cl_2 и получают *трет*-бутиловый эфир моноамида щавелевой к-ты (XIII), выход 82%, т. пл. 89,5—90,5° (из бзл.-лигр.). К перемешиваемой смеси 30 *г* XIII и 36,8 *мл* C_5H_5N при ~0° за 10 мин. прибавляют 52 *г* $(CF_3CO)_2O$, перемешивают 10 мин. при ~20°, прибавляют 50 *мл* эфира, перемешивают еще 5 мин., обрабатывают водой и выделяют III, выход 78%, т. кип. 64—65°/55 *мм*. Ацилирование аминов с помощью III проходит энергичнее, чем в случае II, но приводит к менее чистым в-вам; при применении $(C_2H_5)_3N$ в качестве катализатора образуются только маслообразные продукты неизвестного строения. Смесь 1,27 *г* III, 10 *мл* конц. NH_4OH и 5 *мл* воды выдерживают 12 час. при ~20° и получают X, выход 85,5%. Р-р 1,32 *г* I и 1,27 *г* III в 2 *мл* VIII выдерживают 48 час. при ~20° и получают ди-*трет*-бутиловый эфир гидразиндимуравьиной к-ты (выход 77,5%, т. пл. 122,5—124,5°), образующийся при применении II с выходом лишь ~40%. Р-р 0,01 моля III и 0,01 моля фенилгидразина в 5 *г* CH_2Cl_2 выдерживают 1 неделю при ~20° и получают *трет*-бутиловый эфир 2-фенилгидразинкарбоновой к-ты, выход 62%, т. пл. 91—93°. При выдерживании при ~20° (4 дня) смеси 0,01 моля III и 0,01 моля анилина образуется *трет*-бутиловый эфир N-анилинкарбоновой к-ты, выход 45—55%, т. пл. 135,5—138°. Суспензию 2,4 *г* дибензгидроксамовой к-ты в 25 *мл* CH_2Cl_2 обрабатывают до растворения окислами N (из $NaNO_2$ и HNO_3), прибавляют воду и получают $(C_6H_5CO)_2O$, выход 88,5%. Попытка аналогичной р-ции с $(CH_3)_3COOCONHCOOC(CH_3)_3$ с целью синтеза нового возможного ацилирующего агента — $[(CH_3)_3COOC]_2O$ — была безуспешной. Приведены ИК-спектры III—VI и XI—XIII. В. Анд[illegible]

9Ж62. **Синтез изоалкильных эфиров α-хлор[illegible]вой кислоты.** Лосев И. П., Смирнова О. В., [illegible]ценко Л. М. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», 1959, вып. 29, 17—22.—Хлор[illegible]

ванием 5 молей акрилонитрила в присутствии 3% диметилформамида получен $CH_2ClCHClCN$ (I), выход 92,3%, т. кип. 58—59°/7—8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640, d_4^{20} 1,3500. К смеси 1 моля воды и 1,1 моля H_2SO_4 при 50—55° прибавляют за 1 час 1 моль I, нагревают медленно до 80—85° и через 1—1,5 часа (80—85°) прибавляют за 30—40 мин. соответствующий ROH, из органич. слоя выделяют $CH_2ClCHClCOOR$ (II) (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *изо*-C_3H_7 (2—2,5 часа, 110—115°), 57,8, 60—62/3, 1,444, 1,1922; *изо*-C_4H_9 (т-ра р-ции 117—122°), 58,8, 74—75/1—3, 1,446, 1,1593; *изо*-C_5H_{11} (125—130°) 66,6, 100—102/5—6, 1,450, 1,1342. Так же II синтезированы непосредственным хлорированием 7—8 час. при 35—37° последовательной смеси 3 молей ROH, 2 молей воды, 2,2 моля H_2SO_4, 2 молей акрилонитрила и 4 *г* $CuCO_3$, с последующим кипячением смеси до 3 час., при этом выход II почти не меняется. Дегидрохлорированием 3—3,5 часа 0,5 моля II в 18 *г* воды с помощью 0,6 моля CH_3COONa в присутствии 4% гидрохинона получены $CH_2{=}CClCOOR$ (приведены R, т-ра р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *изо*-C_3H_7, 108—110, 73,3, 37—40/2, 1,4340, 1,0810; *изо*-C_4H_9, 110—115, 68,8, 56—58/2—3, 1,4405, 1,0618; *изо*-C_5H_{11}, 120—125, 68,2, 79—80/5—6, 1,4440, 1,0385. Л. Б.

9Ж63. **Присоединение альдегидов к эфирам малеиновой, фумаровой и ацетилендикарбоновой кислот, происходящее под влиянием γ-лучей.** Wiley Richard H., Harrell J. R. γ-radiation-induced addition of aldehydes to esters of maleic, fumaric, and acetylenedicarboxylic acids. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 903—904 (англ.).—При присоединении альдегидов под влиянием облучения γ-лучами (Co^{60}) к диэтиловым эфирам (ДЭЭ) малеиновой к-ты (I), фумаровой к-ты (II), диметиловому эфиру (ДМЭ) ацетилендикарбоновой к-ты (III; IV к-та) и ДЭЭ IV (V) образуются соответствующие эфиры ацилянтарных к-т, идентичные получаемым под влиянием $(C_6H_5COO)_2$ или УФ-света (Patrick T. M., J. Org. Chem., 1952, 17, 1009, 1269). Смесь 20,2 *г* масляного альдегида (VI) и 12,4 *г* I запаивают в стеклянную трубку, предварительно эвакуированную до полного обезгаживания, облучают дозой γ-лучей в 27,6 *М ф. э. р.* (400 000—450 000 *ф. э. р./час*) при 22° и получают ДЭЭ 2-бутирилянтарной к-ты (VII) [выход 84% (G 70), т. кип. 121°/1—2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4344], при омылении дающий γ-кетогептановую к-ту, т. пл. 50°. В случае облучения смеси II и VI также образуется VII, но с выходом 36% (G 23). Аналогично из 9,3 *г* I и 15,4 *г* изомасляного альдегида (VIII) (доза γ-лучей 17,4 *М ф. э. р.*) получают ДЭЭ 2-изобутирилянтарной к-ты (IX) [выход 27% (G35), т. кип. 99/2 *мм*], а 20,5 *г* бензальдегида и 7,2 *г* I (25,9 *М ф. э. р.*) дают ДЭЭ 2-бензоилянтарной к-ты (X), выход 14% (G 9), т. кип. 159°/1 *мм*, $n^{27}D$ 1,5012. Аналогично синтезируют: из 19 *г* VI и 9,35 *г* III (10,4 *М ф. э. р.*) ДМЭ 2,3-дибутирилянтарной к-ты (XI), выход 23% (G 54), т. кип. 170—175°/2 *мм*, т. пл. 112,5° (из разб. CH_3OH); из 13,4 *г* ацетальдегида (XII) и 10,2 *г* III (18,8 *М ф. э. р.*) — ДМЭ 2,3-диацетилянтарной к-ты, выход 31% (G 54), т. кип. 120—135°/1 *мм*, т. пл. 148° (из разб. CH_3OH); из XII и V — ДЭЭ 2,3-диацетилянтарной к-ты (XIII), выход 26% (G 46), т. пл. 90° (из лигр. и из 50%-ной CH_3COOH); из 16,2 *г* VIII и 8,6 *г* V (17,4 *М ф. э. р.*) ДЭЭ 2,3-диизобутирилянтарной к-ты (XIV), выход 9% (G 11), т. кип. 112°/1 *мм*. Строение XI подтверждают его синтезом из VI и III кипячением с $(C_6H_5COO)_2$ (выход 22%), а строение XIII — синтезом из ацетоуксусного эфира, Na и J_2. Авторы полагают, что присоединение альдегидов к I—III и IV под влиянием γ-лучей происходит по свободно-радикальному механизму; в случае ионного механизма р-ции для эфиров IV следовало бы ожидать образования 2,2-диацетилпроизводных. Приведены ИК-спектры VII, IX—XI, XIII и XIV. В. Андреев

9Ж64. **Формилирование и ацилирование органических соединений замещенными амидами карбоновых кислот.** Минкин В. И., Дорофеенко Г. Н. «Успехи химии», 1960, 29, № 11, 1301—1335.—Обзор. Библ. 160 назв.

9Ж65. **Перегруппировка некоторых трихлорметилкарбинолов в хлорангидриды α-хлоркислот.** Kundiger Donald G., Ikenberry Ernest A., Ovist E. B. W., Peterson J. Gregory, Dick Clarence R. The rearrangement of certain trichloromethylcarbinols to α-chloro acid chlorides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2953—2956 (англ.).—Изучено поведение хлоретона (1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2) (I) и некоторых других трихлорметилкарбинолов в условиях пинаколиновой перегруппировки с целью получения хлорангидрида — α-хлоризомасляной к-ты (II; III к-та) и аналогичных хлорангидридов α-хлоркислот. Предложен механизм этой р-ции, сходный с механизмом пинаколиновой перегруппировки. К 200 *мл* H_2SO_4 при перемешивании прибавляют 1 моль I, после окончания выделения HCl-газа смесь выливают в лед и экстрагируют C_6H_6. При этом в различных условиях получают следующие выходы III (т. кип. 91°/17 *мм*) (перечисляются конц-ия H_2SO_4 в %, т-ра р-ции в °С, выход III в %): 98,5, 20—25, 94; 96, 50, 84; 90, 70, 62; 80, 120, 34; 50, кипячение, 0. К 3 молям I, помещенным в специально сконструированный реактор, снабженный эффективной охладительной водяной рубашкой и распылителем для введения препятствующего пенообразованию средства (петр. эфира), прибавляют 270 *мл* 100%-ной H_2SO_4 со скоростью 8—16 *мл/мин*, поддерживая внутри реактора т-ру 25°. Через несколько минут после окончания прибавления H_2SO_4 наступает особенно бурная стадия р-ции, которая сопровождается энергичным выделением HCl-газа и продолжается ~5 мин. Смесь выдерживают еще 5 мин. и получают в верхнем слое II (т. кип. 58—59°/80 *мм*, 62—65°/112 *мм*); нижний слой выливают в лед, экстрагируют C_6H_6 и выделяют III. При этом в зависимости от содержания воды в исходном I получают следующие результаты (перечисляются кол-во воды в I в %, время р-ции в мин., выход II в %, выход III в %): 0,16, 34, 64, 17; 0,2, 29, 58, 25; 0,5, 34, 54, 27; 0,6, 30, 48, 28; 1,3, 53, 43, 36; 1,7, 48, 39, 36; 2,9, 60, 17, —; 4,4, 150, —, 0,72. Перегруппировка 1,1,1,3-тетрахлор-2-метилпропанола-2 (IV) в хлорангидрид α,β-дихлоризомасляной к-ты (V; VI к-та) под влиянием 100%-ной H_2SO_4 проходит гораздо медленнее, чем перегруппировка I, что объясняется сильным противоположно направленным индуктивным влиянием $ClCH_2$-группы в IV на протонизированную HO-группу, препятствующим отщеплению ее в виде молекулы воды. К 255 *г* безводн. IV в описанном выше реакторе прибавляют 110 *мл* 100%-ной H_2SO_4 при 40—50°, нагревают при этой т-ре 5,5 час., из смеси после обычной обработки получают V (выход 47%, т. кип. 89—90°/85 *мм*, $n^{20}D$ 1,4688, d_4^{20} 1,388) и VI, выход 13%, т. кип. 113—114°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4825, d_4^{20} 1,450. При 25° р-ция идет чрезвычайно медленно. Р-ция V с *п*-хлорфенолом в присутствии $AlCl_3$ приводит к *п*-хлорфениловому эфиру VI (т. кип. 112—114°/1,0 *мм*, $n^{20}D$ 1,5281, d_4^{20} 1,358), а р-ция с 2,4-диметилфенолом — к 2,4-диметилфениловому эфиру VI, т. кип. 94—99°/0,4 *мм*, т. пл. 68,0—68,5° (из разб. сп.). В противоположность I и IV трихлорметилкарбинолы, содержащие H-атомы в α-положении к карбинольному C-атому, при действии H_2SO_4 претерпевают главным образом дегидратацию. Напр., взаимодействие 169 *г* 1,1,1-трихлор-2-метилоктанола-2 (VII) с 125 *мл* 100%-ной H_2SO_4 (25—45°) приводит к 2-хлор-2-метилоктановой к-те (VIII) (выход 26%, т. кип. 122—124°/2,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4555—1,4550), смеси трихлорноненов (выход 9%) и продуктов осмоления (50%). При обратном прибавлении реагентов также образуется смесь изомерных трихлорноненов (44%), VIII (15%) и продуктов осмоления (~30%). Прибавление 1-трихлорметилциклогексанола-1 (IX) к 100%-ной H_2SO_4 приводит лишь к 10% сме-

си к-т, состоящей, как показывает ИК-спектр, из 52% 1-хлорциклогексанкарбоновой к-ты и 48% 1-хлорциклогексенкарбоновой к-ты. Трихлорметилкарбинолы, которые вследствие особенностей их строения не могут образовывать переходный карбониевый ион, оказались неспособными к перегруппировке. Так, 1,1,1-трихлор-3-нитропропанол-2- и 2,2,2-трихлорэтанол возвращаются неизмененными при обработке конц. или 100%-ной H_2SO_4, а 1,1,1-трихлор-2-фенилэтанол-2-образует лишь полимерные продукты. К кипящему р-ру 178 *г* I в 500 *мл* сухого CCl_4 прибавляют 5 *г* $(C_6H_5COO)_2$, затем, по каплям, 148 *г* SO_2Cl, а затем еще 5 *г* $(C_6H_5COO)_2$, после чего продолжают кипячение (время р-ции 5—6 час.) и получают IV (выход 70—73%, т. кип. 98—100°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5138—1,5145, d_4^{20} 1,591), а также дихлорпроизводное I (т. кип. 112—113°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5252, d_4^{20} 1,614) невыясненного строения. Вместо $(C_6H_5COO)_2$ можно применять α,α'-азодиизобутиронитрил; при применении перекиси ди-*трет*-бутила выход IV составляет 30%. К смеси 2,0 моля октанона-2 и 1,0 моля $CHCl_3$ при 0—5° при перемешивании прибавляют 1 моль порошкообразного KOH, выдерживают 1 час и получают **VII**, выход 13%, т. кип. 137—140°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4770, d_4^{20} 1,160. Аналогично смесь 1,0 моля $CHCl_3$ и 4,0 моля циклогексанона обрабатывают 0,5 моля KOH и получают IX, выход 37%, т. кип. 120—124°/14 *мм*, т. пл. 58—59°.

В. Андреев

9Ж66. **Новый тип органических соединений — цианоуглеводороды.** Remond J. Une nouvelle famille de composés organiques les cyanocarbures. «Rev. prod. chim.», 1960, 63, № 1277, 407—412 (франц.).—Обзор путей получения и р-ций тетрацианоэтилена. Библ. 7 назв.

9Ж67. **Алифатические и жирноароматические** *бис*-**триазены.** Починок В. Я., Шрубович В. А., Портнягина В. А., Полянская А. Л. «Укр. хим. ж.», 1959, 25, № 6, 774—780.—Взаимодействием 1,2-диазидоэтана (I) 1,2- и 1,3-диазидопропана (II, III), 1,3-диазидобензола и 4,4'-диазидобифенила с RMgX (где X — галоид) синтезированы $(CH_2)_n(N_3HR)_2$ (IV). Исследованы р-ции расщепления ряда IV бензойной к-той (V) в эфире и C_6H_6 и найдено, что IV могут служить алкилирующим средством. Смесь 94 *г* $C_2H_4Br_2$, 80 *мл* спирта, 65 *г* NaN_3 и 200 *мл* воды нагревают 40 час., выливают в 500 *мл* воды, эфиром извлекают 66% I, т. кип. 54—55°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4785. Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* $n^{21}D$): II, 81, 36—37/6, 1,4774; III, 73, 48—50/2, 1,4789, d^{21} 1,1042. К эфирному р-ру RMgX прибавляют диазид (молярное соотношение 2,1 : 1), магнийорганич. комплекс разлагают водн. р-ром NH_4Cl с NH_3, эфиром извлекают IV. Маслообразные IV идентифицированы в виде Ag-солей. Приведены R, *n*, выход в %, т. пл. в °С, т. разл. Ag-соли в °С: C_2H_5, 2, 41, 57—58 (из петр. эф.), 149—151; *н*-C_3H_7, 2, —, 58—59 (из петр. эф.), 140—142; *изо*-C_3H_7, 2, 72, —, 154—156; *н*-C_4H_9, 2, 71, 59—60 (из петр. эф.), —; *изо*-C_5H_{11}, 2, 61, 60—61 (из петр. эф.), —; *н*-C_4H_9, 3, 65, 51 (из петр. эф.), —; C_6H_5, 3, 78, 87—88 (из петр. эф.), —; также получены 1,2- ди-(*н*-бутилтриазено)-пропан, 87, —, 120—123; 1,2-ди-(фенилтриазено)-пропан, 85, —, 160—162; 1,3-ди-(метилтриазено)-бензол, 92, 125—128 (из бзн., т. кип. 85—100°), —. Аналогично синтезированы 4,4'-ди-(алкилтриазено)-бифенил (приведены алкил, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 80, 134—135 (из CCl_4); C_2H_5, 80, 127—128 (из хлф.); *н*-C_3H_7, 76, 99—100 (из хлф.); *изо*-C_3H_7, 70, 93—94 (из хлф.); *н*-C_4H_9, 72, 105—106 (из хлф.); *изо*-C_5H_{11}, 78, 116—117 (из хлф.); циклогексил, 79, 119—120 (из хлф.); пропин-1-ил, 90, 205—207 (переосажден водой из р-ра в диоксане). Жирноароматич. IV расщепляют действием V по описанной методике. (Починок В. Я., Портнягина В. А., Укр. хим. ж., 1952, 18, 631), с образованием сложных эфиров V с выходом 53—87% и ароматич. аминов с выходом ~100%. При разложении алифатич. IV образуются сложные эфиры V с выходом 54—64% и $NH_2(CH_2)_nNH_2$ в виде двубензойной соли с выходом 40—82%.

Л. Блинова

9Ж68. **Превращения альдоксимов в α-оксиминонитрилы, α,α-динитронитрилы и 1,1-динитропарафины.** Kissinger L. W., Ungnade H. E. The conversion of aldoximes to α-oximinonitriles, α,α-dinitronitriles, and 1,1-dinitroparaffins. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1471—1473 (англ.).—Описан метод превращения альдоксимов (I) в RC(CN)=NOH (II) и $R-C(NO_2)_2N^+H_4$ (III). I с HCN дают RCH(NHOH)CN (IV), нитрованием которых получают $RC(NO_2)_2CN$ (V). Промежуточными продуктами нитрования являются II, которые могут быть получены в чистом виде при дегидрировании IV с помощью хинона (VI). Нитрование II приводит к чистым V, которые при действии NH_3 образуют III. II, III, IV, V охарактеризованы ИК-спектрами. К смеси I с р-ром бисульфита на холоду добавляют конц. водн. р-р цианида, далее следуют методу А или С, описанному ранее (РЖХим, 1959, № 3, 8188). А дает лучшие выходы IV. 0,1 моля IV в 500 *мл* C_6H_6 обрабатывают 0,1 моля VI и нагревают 3—5 час. Смесь охлаждают, р-р упаривают в вакууме. Остаток вносят в CCl_4 или смесь $C_6H_6 + CCl_4$, фильтруют и перегоняют. Выход II 41—64%. Приводятся R, т. кип. II в °С/*мм* $n^{25}D$: CH_3, 35/0,9, 1,4542; C_2H_5, 42/1, 1,4528; *н*-C_3H_7, 32/0,03, 1,4531. Метод А. В эквимолярную смесь 100%-ной HNO_3 и NH_4NO_3 при 20° медленно добавляют IV, через час выливают на лед, экстрагируют CH_2Cl_2. Перегонкой выделяют V с примесью карбонильных соединений. Метод Б. В 2%-ный р-р IV в CH_2Cl_2 медленно пропускают NO_2 при 25° до пожелтения р-ра. Упаривание в вакууме дает с хорошим выходом масло со спектром II. Дальнейшим нитрованием по методу А получают V. Обработка сырых V NH_3 приводит к III. Приводятся R, выход V в %, т. кип. °С, $n^{25}D$: CH_3, 8, 45/7, 1,4390; C_2H_5, 12, 40/2, 1,4372; *н*-C_3H_7, 22, 45/2, 1,4377. 1—2%-ный раствор V в CH_2Cl_2 или $CHCl_3$ насыщают сухим NH_3, через час упаривают в вакууме. III кристаллизуют из раствора NH_3 в абс. CH_3OH, выход ~10%.

М. Рожкова

9Ж69. **Гидрирование нитрилов в первичные амины.** Gould Francis E., Johnson Grannis S., Ferris Arthur F. The hydrogenation of nitriles to primary amines. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1658—1660 (англ.).—Гидрирование нитрилов (I) с катализатором (КТ) Ренея (Ni, Ni-Cr, Co) в $(CH_3CO)_2O$ (II) в присутствии основных добавок дает прекрасные выходы первичных аминов (III). Восстановление I с Ni и CH_3COONa (IV) при 50° и 3,5 *ат* H_2 завершается за 45—60 мин. Так же эффективен Ni-Cr, Co эффективен менее. Активность КТ, взятых с добавкой CH_3COONa, полностью падает после 3 циклов, с NaOH активность сохраняется, скорость восстановления выше, но р-ция сильно экзотермична. C_6H_5CN легко восстанавливается без добавок с выходом 91%. $CH_2=CHCN$ дает при 25° $C_3H_7NH_2$ (92%), $(CH_3)_2C(OH)CN$ образует трудно выделяемый гигроскопичный оксиамин. 2—3 *г* КТ, отмытого от H_2O абс. C_2H_5OH и II, и 12 г сухого IV добавляют к 0,1 моля I в 120 *мл* II, нагревают до 50° (начальное давление H_2 3,5 *ат*). После полного падения давления выделяют ацетиламин (V). В некоторых случаях V подвергают гидролизу и выделяют III в виде хлоргидратов или бензилпроизводных. Приводятся исходные I, выход в % V при восстановлении с Ni и IV: $C_6H_5CH_2CN$, 97; $CH_3(CH_2)_{11}CN$, 100; $NC(CH_2)_4CN$, 100.

М. Рожкова

9Ж70. **Реакции амидов кислот. XXI. Реакции ацилирования** *трис*-**формаминометана. Некоторые** *трис*-**ациламинометаны.** Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Effenberger Franz, Keck Hans, Heise Hartmut. Säureamid-Reaktionen. XXI. Acylierungsreaktionen an *Tris*-formaminomethan. Über einige *Tris*-acylaminomethane. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1398—1401 (нем.).—*Трис*-формаминометан (I) (см. со

общение XX РЖХим, 1961, 8Ж196) легко переацилируется ангидридами к-т с образованием соответствующих *трис*-ациламинометанов (II), выход 50—60%, которые с меньшим выходом получаются также взаимодействием $HC(OC_2H_5)_3$ с 3 *экв* $RCONH_2$ или р-цией $HCONH_2$ и $(RCO)_2O$. При нагревании некоторых II с $(R'CO)_2O$ происходит дальнейшее переацилирование. В-во, описанное Пиннером как метенилтриацетамид, идентично *трис*-ацетаминометану. 0,1 моля I и 0,4 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревают 45 мин. при 140° и отделяют II, где ацил-CH_3CO, выход 55%, т. пл. 261° (разл.; из воды). Аналогично, при нагревании 60—80 мин. (140—160°), получают следующие II (указаны ацил, выход в % и т. пл. в °С): C_2H_5CO, 54, 236 (из CH_3OH); C_3H_7CO, 52, 216 (из CH_3OH); C_6H_5CO, 63, 230—231 (из сп.). К р-ру 0,2 моля $RCONH_2$ в 80 *мл* $HCON(CH_3)_2$, содержащему 5 капель H_2SO_4, приливают (20 мин., 100°) 0,05 моля $HC(OC_2H_5)_3$ в 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$, нагревают 1 час при 100°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток смешивают со спиртом и отделяют II, выход 33—38%.

Л. Щукина

9Ж71. **Синтез и свойства γ-аминоацетоуксусной кислоты.** Neilands J. B., Neuberger A., Scott J. J. The synthesis and properties of γ-aminoacetoacetic acid. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 1, 214—217 (англ.).—Нитрозированием ацетондикарбоновой к-ты (I) с последующим восстановлением синтезирован хлоргидрат γ-аминоацетоуксусной к-ты (II, III к-та). К 0,1 моля I в 70 *мл* воды и 20 *мл* конц. HCl прибавляют 1 час при 5° 0,1 моля $NaNO_2$ в 50 *мл* воды, через 10 мин. (5°) осадок отфильтровывают и промывают небольшим кол-вом разб. HCl, получают 5,6 *г* γ-оксиминоацетоуксусной к-ты (IV), содержащей согласно электрофоретич. анализу на бумаге диоксиминоацетон (V) и следы оксиминоацетона VI) (продукт А). Из фильтрата этилацетатом извлекают 4,2 *г* IV, загрязненной V, VI и I (продукт Б). Р-р 1 *г* А в 200 *мл* воды нейтрализуют 2 н. NaOH до pH 5, извлекают V и VI эфиром, подкисляют 20 *мл* конц. HCl и, прибавив 50 *г* $(NH_4)_2SO_4$, извлекают эфиром 30% IV (на I). IV в 100 вес. ч. CH_3OH разбавляют вдвое водой, упаривают в вакууме на $^3/_4$, прибавляют $^1/_2$ объема конц. HCl, через 12 час. (0°) промывают разб. HCl, выделяют IV, т. пл. 142—143° (разл.). К 5,34 ммоля неочищ. IV в 75 *мл* CH_3OH прибавляют 20 *мл* охлажденной до 0° воды, 2 *мл* конц. HCl, 0,3 *г* Pd/C и гидрируют 45 мин., отгонкой р-рителя в вакууме выделяют неочищ. II, растворяют его в миним. кол-ве абс. спирта, прибавляют сухой этилацетат, отгоняют р-ритель, вновь растворяют в миним. кол-ве абс. спирта и переосаждают сухим эфиром II, выход 80%. Аналогично очищают Б, выделяют IV, содержащую немного I; при гидрировании извлекают I эфиром из р-ра перед выделением II. Общий выход II из А и Б (на I) 28%, т. пл. 110—112° (разл.); содержит кристаллизационную воду. При декарбоксилировании 0,86 ммоля II в автоклаве (120°, несколько минут) выделяется 93% CO_2. 1 ммоль II в 100 *мл* воды гидрируют 45 мин. в присутствии 100 *мг* Pd/C, 40 *мг* $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и 2 *мг* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, фильтрат нейтрализуют разб. NaOH до pH 6 и удаляют катионы на колонке с дауэкс-50 (водородная форма). γ-Амино-β-оксимасляную к-ту вымывают 1 н. NH_4OH; выход 65%, т. пл. 217—218° (из водн. сп.). Сухой II устойчив при 20°; в разб. водн. р-ре уже при 5° превращается в аминоацетон. Отмечено возможное биологич. значение III. Даны УФ-спектры III в щел. р-рах.

М. Шварцберг

9Ж72. **Синтез α,α'-диацилоксиазоалканов.** Benzing E. Darstellung von α,α'-Diacyloxy-azoalkanen. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 18, 709 (нем.).—Синтезированы $RR'C(OCOR'')N{=}NCRR'(OCOR'')$ (I), исходя из кетазинов по схеме: $RR'C{=}NN{=}CRR' + 2NaOCOR'' + Cl_2 \rightarrow I + 2NaCl$. 4 *г-экв* Na-соли (избыток 100%) растворяют в соответствующем кол-ве безводн. к-ты, добавляют 1 моль кетазина и при перемешивании вводят 1 *г-экв* Cl_2 при 10—20°, через 0,5 часа эфиром извлекают I (приведены R, R', R'', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$): CH_3, CH_3, H, 75, 40/0,1, —, 1,4320; CH_3, C_2H_5, H, 45, 79/0,4, —, 1,4445; CH_3, *изо*-C_4H_9, H, 54, 93/0,4, —, 1,4486; C_2H_5, C_2H_5, H, 57, 89/0,25, —, 1,4530; RR' = + $(CH_2)_5$, H, 27, —, 100, —; CH_3, CH_3, CH_3, 79, —, 103, —; RR' = $(CH_2)_7$, C_2H_5, 32, —, 58, —. В. Фюрст

9Ж73. **Производные цианамида. LVII. Новый способ получения дигуанидина.** Shirai Kozo, Sugino Kiichiro. Cyanamide derivatives. LVII. New route for preparation of biguanide. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 1045—1046 (англ.).—Взаимодействием $NH_2C(NH)$-OR (Iа—б) (а R = C_2H_5, б CH_3) с $NH_2C(NH)NH_2$ (II) синтезированы $NH_2C(NH)NHC(NH)NH_2$ (III). Р-р 88,1 *г* Iа, 59,1 *г* II и 191 *г* хлоргидрата (ХГ) II в 500 *мл* абс. спирта нагревают 3 час. (60—65°), осадок растворяют в 200 *мл* воды, из фильтрата выделяют 54% ХГ III, т. пл. 224—225°; III, т. пл. 130°; нитрат III, т. пл. 202°; пикрат III, т. пл. 232°. Из нерастворимого остатка выделяют 19% $NH_2C{=}NC(NH_2){=}NC(NH_2){=}N$ (кольцо), т. пл. 349°. Аналогично из 74,1 *г* Iб, 59,1 *г* II и 191 *г* ХГ II в 400 *мл* CH_3OH получают 54% ХГ III и 19% IV. Сообщение LVI см. РЖХим, 1961, 9Ж178.

А. Волков

9Ж74. **Способ получения меркаптолов и тритиоалкиловых эфиров ортомуравьиной кислоты.** Шостаковский М. Ф. Богданова А. В. Плотникова Г. И., Долгих А. Н. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 10, 1901.—Синтезированы $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ (I) и $CH(SC_2H_5)_3$ (II). Нагреванием 12 час. 5 *г* $(CH_3)_2C$-$(OC_2H_5)_2$ и 5 *г* C_2H_5SH в запаянной ампуле при 120—130° получен I, выход 80,7%, т. кип. 77,5—78°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950, d_4^{20} 0,9460. Аналогично из 4,7 *г* $CH(OC_2H_5)_3$ и 11,2 *г* C_2H_5SH получают II, выход 87%, т. кип. 144°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,5405, d_4^{20} 1,0555.

Г. Крупина

9Ж75. **Исследование в области производных диацетилена. Сообщение 5. Синтез смешанных триоэфиров бутадиена-1,3 и оптическое исследование различных диацетиленовых производных.** Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Плотникова Г. И., Андреев Н. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1279—1285.—Показано, что меркаптаны гладко присоединяются к тройной связи простых этинилвиниловых эфиров, приводя к соответствующим тиоалкил-(арил)бутадиеновым эфирам, тогда как в аналогичных условиях присоединения спиртов к этинилвиниловым тиоэфирам не происходит. Смесь 3,4 *г* этинилвинилбутилового эфира (I), 5,1 *г* этилмеркаптана и 0,025 *г* нитрила азоизомасляной к-ты (II) нагревают в запаянной ампуле 8 час. при 75—80°, получают 1-бутокси-4-тиоэтилбутадиен-1,3 (III), выход 96,0%, т. кип. 102,8°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5198, d_4^{20} 0,9461. Аналогично при применении 0,1 *г* KOH вместо II получают 97,5% III. Подобным же образом (соотношение компонентов 1 : 1) из этинилвинилциклогексилового эфира (IV) в присутствии KOH синтезируют 1-циклогексилокси-4-тиоэтилбутадиен-1,3 (V) [выход 43,1% (нагревают 5 час.), 72,8% (нагревают 6,5 час.), 92,4% (нагревают 6,5 час. в присутствии II вместо KOH), т. кип. 134,0°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5468, d_4^{20} 1,0013], а из этинилвинилбензилового эфира (VI) (в присутствии II) — 1-бензилокси-4-тиоэтилбутадиен-1,3 (VII), выход 39,4% (нагревают 7 час.), т. кип. 148—148,5°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5755, d_4^{20} 1,0122. К смеси 4,6 *г* IV и 0,02 *г* II прибавляют 3,3 *г* тиофенола (т-ра самопроизвольно повышается до 152°), получают 1-циклогексилокси-4-тиофенилбутадиен-1,3 (VIII), выход 93,0%, т. кип. 183—183,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6122, d_4^{20} 1,0663. Аналогично из I в присутствии KOH синтезируют 1-бутокси-4-тиофенилбутадиен-1,3 (IX) (выход 80,8%, т. кип. 153—153,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5929, d_4^{20} 1,0261), а VI дает 1-бензилокси-4-тиофенилбутадиен-1,3 (X), выход 84,2%, т. кип. 203°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6184, d_4^{20} 1,1196. Строение III, V и VII—X доказано титрованием спирт. р-ром $HgCl_2$, их диеновой р-цией с малеиновым ангидридом

(XI) (напр., смесь 1,1 *г* III, 0,55 *г* XI и 10 *мл* C_6H_6 нагревают в запаянной ампуле 10 час. при 125—130°), приводящей к фталевому ангидриду (выход 70—85%), и спектроскопически. На основании рассмотрения ИК-спектров и спектров комб. расс. света (КРС) не вошедшей в р-цию с XI части 1,4-*бис*-тиоэтилбутадиена-1,3 (XII) авторы придают не реагирующим с XI частям III, V и VII—X строение *цис*-изомеров. Этинилвинилтиоэтиловый эфир (XIII) не реагирует со спиртом в присутствии конц. HCl (4 часа, ~20°) и в присутствии II (6 час., 65—70°). Показано также, что I не реагирует с *н*-C_4H_9OH (7,5 час., 100—110°) по свободно радикальному механизму (в присутствии II), тогда как этинилвиниловые эфиры гладко присоединяют спирты в ионных условиях (Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Красильникова Г. К., Докл. АН СССР, 1957, **114**, 1250). Изучение ИК-спектров и спектров КРС этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров, ацеталей бутин-2-аля, дитиоалкил(фенил)бутадиенов-1,3 и смешанных тиоалкил(фенил)бутадиеновых-1,3 эфиров, по мнению авторов, показало, что в их молекулах имеются взаимные влияния кратных связей, гетероатомов и радикалов. Приведены ИК-спектры I, III—X, XII, XIII, этилвинилтиофенилового эфира, дибензалацеталя бутин-2-аля, 1,4-*бис*-тиофенилбутадиена-1,3 и 1-тиоэтил-4-тиофенилбутадиена-1,3 и спектры КРС I, III, V, XII и этилвинилтиоэтилового эфира. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 9, 34713. В. Андреев

9Ж76. **Химия циануглеродов. XVI. 1,1,2,2-тетрацианоциклопропан.** Scribner R. M., Sausen G. N., Prichard W. W. Cyanocarbon chemistry. XVI. 1,1,2,2-tetracyanocyclopropane. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 8, 1440—1442 (англ.).—1,1,2,2-тетрацианоциклопропан (I) синтезирован несколькими методами. А. Бромирование 1,1,3,3-тетрацианопропана (0,07 моля) в CH_3CN N-бромсукцинимидом (0,14 моля) в атмосфере N_2 приводит к неустойчивому 1,3-дибром-1,1,3,3-тетрацианопропану (II), выход 91%, т. пл. 124—129° (разл.), при перемешивании ацетонового р-ра которого с водн. р-ром KJ образуется I, выход 78%, т. пл. 224° (разл.; из CH_3OH или бзл.-сп.). При взаимодействии II с водн. р-ром KCN в $CH_3COOC_2H_5$ выход I снижается до 28%. Б. Действие эфирного р-ра CH_2N_2 на эквимолярный р-р тетрацианоэтилена (III) в сухом тетрагидрофуране сопровождается выделением N_2 и приводит к I с выходом 38%. В. При взаимодействии р-ра броммалононитрила (0,04 моля) в водн. тетрагидрофуране с водн. р-ром KJ (0,04 моля) и 37%-ным формалином (0,02 моля) I образуется с выходом 68%. Д. Наиболее удобный способ получения I состоит в действии водн. р-ра Br_2 (0,1 моля) на водн. р-р малононитрила (0,2 моля) и формалина (0,1 моля) в присутствии следов β-аланина (1 час при 45°), выход 85%. Строение I подтверждено ИК-спектром и спектром ядерного магнитного резонанса (ЯМР). I не изменяется при действии Br_2 в CCl_4, N-бромсукцинимида в кипящем CH_3CN, SeO_2 в кипящем диоксане, горячего SO_2Cl_2 [без $(C_6H_5CO)_2O_2$ и в его присутствии)] и диазотированного *м*-хлоранилина. Растворяется в 1 *M* р-ре NaOH (вероятно, с омылением одной или более CN-групп). Взаимодействие $CHN_2COOC_2H_5$ (0,18 моля) с III (0,15 моля) в тетрагидрофуране (5 час. при ~20°) приводит не к I или соответствующему пиразолину, а к 1-карбэтокси-5-трицианвинилтриазолу-1,2,3 (IV), выход 16 *г*, т. пл. 120—123° (из бзл.-этилацетата), образующемуся в результате присоединения $CHN_2COOC_2H_5$ к CN-группе. Приведены данные ИК-спектра и спектра ЯМР I, а также ИК- и УФ-спектров IV. Сообщение XV см. РЖХим, 1961, 7Ж166. Л. Хейфиц

9Ж77. **Получение некоторых винилалкилпинатов.** Lewis J. B., Hedrick G. W. Preparation of some vinyl alkyl pinates. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 4, 623—625 (англ.).—Описано винилирование 2,2-диметил-(3-алкоксикарбонил)-циклобутануксусных к-т (I) и 2,2-диметил-3-(карбокси)-циклобутаналкилацетатов (II). К смеси 214 *г* 2,2-диметил-3-(этоксикарбонил)-циклобутануксусной к-ты (III), 1193 *г* винилацетата (IV) и 1,22 *г* резината Cu добавляют последовательно 9,4 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 2,33 *г* конц. H_2SO_4, выдерживают 72 часа, добавляют 10 *г* CH_3COONa, отгоняют избыток IV в вакууме, остаток разбавляют эфиром. После обычной обработки отгоняют неочищ. дивинилпинат (V) (44 *г*) и виниловый эфир III, выход 217 *г* (неочищ.), т. кип. 113°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558, d^{20} 1,0220. Аналогично получают следующие виниловые эфиры I и II (указаны исходная к-та, алкил в I или II, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}) I, *н*-C_4H_9, 135—136/2, 1,4569, 0,9992; I, 2-этилгексил, 142/0,4, 1,4594, 0,9691; II, C_2H_5, 113/2, 1,4556, 1,0200; II, *н*-C_4H_9, 130—134/2, 1,4560, 0,9980; II, 2-этилгексил, 138/0,1, 1,4592, 0,9686; II, гидронопил, 170/0,1, 1,4872, 1,0287. Тем же методом из моно-2-этилгексилфталата (VI) получают виниловый эфир VI, т. кип. 144°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5008, d^{20} 1,0364. Чистый V имеет т. кип. 110—112°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4667, d^{20} 1,0343. Л. Бергельсон

9Ж78. **Арилирование циклогептатриена.** Weiss Karl, Lalande Marie. The arylation of cycloheptatriene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 12, 3117—3122 (англ.).—Изучено арилирование циклогептатриена (I) в условиях р-ции Меервейна. На основании УФ- и ИК-спектров и литературных данных полученным при этом фенилциклогептатриену (II), *п*-хлорфенилциклогептатриену (III) и *п*-нитрофенилциклогептатриену (IV) придается строение 3-арилзамещенных. Р-р 14,0 *г* анилина в смеси 37,5 *мл* конц. HCl, 15 *мл* воды и 15 *г* льда диазотируют р-ром 10,4 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды. Образовавшийся р-р $C_6H_5N_2Cl$ за 20 мин. при 35—40° в атмосфере N_2 прибавляют к перемешиваемой смеси 200 *мл* ацетона, 3,3 *мл* 9 *M* р-ра $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и 18,5 *г* I и по окончании выделения N_2 (30—45 мин.) экстрагируют эфиром. Остаток после отгонки р-рителя нагревают 15 мин. при 100° с 80 *г* хинолина, экстрагируют и получают II (выход 16%, т. кип. 57—59°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,6203), а также небольшое кол-во неочищ. циклогептатриенилацетона (V). К смеси 300 *мл* ацетона, 6 *мл* 9 н. р-ра $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, р-ра 24,0 *г* CH_3COONa в 30 *мл* воды и 44,0 *г* I прибавляют р-р *п*-$ClC_6H_4N_2Cl$ (из 38,2 *г* *п*-хлоранилина, 72,5 *мл* конц. HCl, 70 *мл* воды, 30 *г* льда и 21,0 *г* $NaNO_2$) и перемешивают 60 мин. Продукт р-ции экстрагируют, растворяют в 200 *мл* C_6H_6, кипятят 15—30 мин. с 75 *г* γ-коллидина и после фракционированной перегонки выделяют чистый V [выход 1,4 *г*, т. кип. 67—68°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5244; ДНФГ (VI), т. пл. 170—171° (из сп.)] и III, выход 29%, т. кип. 101—102°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,6302. Р-р *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (из 20,7 *г* *п*-нитроанилина, 45,0 *мл* конц. HCl, 35 *мл* воды и 10,4 *г* $NaNO_2$) разбавляют водой до объема 150 *мл* и медленно прибавляют к перемешиваемой смеси 200 *мл* ацетона, 3,3 *мл* 9 н. р-ра $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и 18,5 *г* I. По окончании выделения N_2 (10 мин.) ацетон отгоняют в вакууме, остаток перегоняют с паром и получают *п*-нитрохлорбензол, выход 26%. Остаток от перегонок экстрагируют C_6H_6 и получают IV, выход 7%, т. пл. 108—109° (из 85%-ного CH_3OH). Аддуктов, содержащих алифатич. Cl-атомы, подобных получающимся при аналогичном арилировании бутадиена (Coyner E. C., Ropp G. A., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2283), здесь совершенно не образуется. Гидрирование II над 5%-ным Pd/C приводит к фенилциклогептену, т. кип. 76°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5303; моноацетамидное производное (VII), т. пл. 172—173° (из разб. сп.); *бис*-ацетамидное производное, т. пл. 241—242°. При аналогичном гидрировании III получают *п*-хлорфенилциклогептан (т. кип. 163—164°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5420), при гидрировании V и последующем ацетилировании — VII, а при гидрировании V — циклогептилацетон (VIII), т. кип. 54—55°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4629; ДНФГ (IX), т. пл. 125—126° (из разб. сп.). Кипячение эквимолярных кол-в II и малеинового ангидрида (X) в C_6H_6 в течение 24 час. приводит к аддукту II и X (XI); на-

ход 42%, т. пл. 136—137° (из бзл.-пентана). Аналогично синтезируют аддукт III и X (XII) [выход 22%, т. пл. 129—130° (из бзл.-пентана)] и аддукт IV и X (XIII),

XI R = C_6H_5
XII R = *n*-ClC_6H_4
XIII R = *n*-$NO_2C_6H_4$

выход 98%, т. пл. 238—239° (из этилацетата). Двойная связь в XII не гидрируется в присутствии Pt (из PtO_2); XI—XIII не реагируют с Br_2 в CCl_4 и с нейтр. р-ром $KMnO_4$. На основании сравнения УФ-спектров II, полученного путем арилирования I и синтезированного из тропинона (Cope A., D'Addieco A., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3419), а также рассмотрения возможных механизмов образования II из I авторы заключают, что II имеет строение 3-замещенного или является смесью 1- и 3-замещенных. Аналогично из УФ-спектров выводится строение III и IV. Строение II—IV подтверждается также их ИК-спектрами и ИК-спектрами XI—XIII. Высокий выход XIII показывает, что IV является чистым 3-арилзамещенным, тогда как на основании низких выходов XI и XII делается вывод, что II и III представляют собой смеси изомеров, содержащие лишь определенные пропорции 3-замещенных. Авторы придают XI—XIII конфигурацию, аналогичную предложенной для аддукта I и X (см. РЖХим, 1955, № 13, 26123). Приведены УФ-спектры II—IV, VI и IX и ИК-спектры II—V, VIII и XI—XIII. А. Андреев

9Ж79. **Получение (5,5)-метациклофана.** Bien Shlomo. The preparation of (5,5)-metacyclophan. «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 4015—4018 (англ.).—(5,5)-метациклофан (I) синтезирован следующим образом. Циклизация δ-*o*-метоксифенилвалериановой к-ты (II) (7,5 *г*) под действием полифосфорной к-ты (перемешивают 2 часа при 90°) протекает межмолекулярно и приводит к дикетону (III) [выход 0,65 *г*, т. пл. 205° (из бзл.); диоксим, т. пл. 261—262° (из 2-метоксиэтанола)] и тримерному трикетону (IV), выход ~0,07 *г*, т. пл. 165—167° (из бзл.). III и IV выделены хроматографированием на Al_2O_3 (III вымывают C_6H_6, а IV — смесью C_6H_6 + $CHCl_3$). При восстановлении III (0,5 *г*) по Хуан-Минлону и последующем метилировании продукта гидрирования с помощью $(CH_3)_2SO_4$ образуется диметиловый эфир (V) [выход 0,4 *г*, т. пл. 139—140° (из CH_3COOH)], окисление которого $KMnO_4$ в смеси эфира,

I, III, V, VI VII—XI

I R = R′ = H, R″ = H_2; III R = R′ = OCH_3, R″ = O; V R = R′ = OCH_3, R″ = H_2; VI R = R′ = OH, R″ = H_2; VII R = R′ = R″ = R‴ = H; VIII R = R″ = R‴ = H, R′ = OH; IX R = R″ = H, R′ = R‴ = OH; X R = R′ = O, R″ = R‴ = H; XI R = R′ = O, R″ = R‴ = O

C_5H_5N и 0,1 н. р-ра NaOH приводит к 4-метоксиизофталевой к-те, выход 54%, т. пл. 269—271° (из воды). Деметилирование V (0,4 *г*) кипячением со смесью HBr и к HJ в CH_3COOH (3 час.) или нагревание V (0,21 *г*) с CH_3MgJ (1,5 часа при 180°) приводит к фенолу (VI) [выход 0,25 *г* и 0,12 *г* соответственно, т. пл. 159—161° (из CCl_4)], выделенному хроматографированием на SiO_2 с вымыванием смесью C_6H_6 + $CHCl_3$ и $CHCl_3$. Гидрирование VI в лед. CH_3COOH над PtO_2 в присутствии 3 *M* HCl и дальнейшее восстановление продукта р-ции $LiAlH_4$ с последующим хроматографированием на Al_2O_3 приводит к углеводороду (VII), выход 0,12 *г* (вымывают гексаном), и смеси окси-(VIII) и диоксисоединений (IX), выход 0,15 *г* (вымывают C_6H_6, C_6H_6 + $CHCl_3$ и $CHCl_3$). Дегидрированием VII над 30%-ным Pd/C при 250—300° получают I, выход 0,07 *г* (из 0,12 *г*), т. пл. 67°. Смесь VIII и IX (0,15 *г*) окисляют хромовой смесью и продукт окисления хроматографированием разделяют на монокетон (X) [выход 0,08 *г*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 183—184° (из этилацетата)] и дикетон (XI); *бис*-ДНФГ, т. пл. 325—330°. Второй путь получения I состоит в окислении смеси VII, VIII и IX хромовой смесью, восстановлении продукта окисления по Хуан-Минлону и дегидрировании образовавшегося VII. II получена конденсацией *o*-$CH_3OC_6H_4CHO$ (13,6 *г*) с $CH_3CH{=}CHCOOCH_3$ (20 *г*) в присутствии р-ра *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH с последующим гидрированием продукта р-ции над 10%-ным Pd/C в $CH_3COOC_2H_5$ при 4,2 *ат*, выход II 20 *г*, т. пл. 85° (из 2,2,4-триметилпентана). Л. Хейфиц

9Ж80. **Реакция электрофильного замещения 1,3-дихлоразулена.** Anderson Arthur G., Jr, Replogle Lanny L. Electrophilic substitution of 1,3-dichloroazulene. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1275 (англ.).—Электрофильное дизамещение азулена проходит в 1,3-положения. На основании расчетов (см. РЖХим, 1956, № 2, 3129), показавших, что после 1,3-положений максим. плотность электронов в молекуле азулена имеется в 5-положении, следует ожидать вступления третьего заместителя к $C_{(5)}$. И действительно, ацилирование 1,3-дихлоразулена CH_3COCl в CCl_4 в присутствии $SnCl_2$ приводит к 1,3-дихлор-5-ацетилазулену (I), выход 16%, двойная т. пл. ~95° и 103—104°. Строение I доказывается его спектрами и синтезом из 5-ацетилазулена действием N-хлорсукцинимида, выход 40%. Приведены УФ- и ИК-спектры I, а также его спектр поглощения в видимой области. В. Андреев

9Ж81. **Идентификация алкилбензолов. II. Анализ бинарных смесей ациламинопроизводных 2-фенилбутана и 3-фенилпентана.** Залесская Т. Е., Журавлева Л. Е. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2164—2166.—Для идентификации смесей $C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$ (I) и $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ (II) синтезированы I и II, получены их ациламинопроизводные и произведен термич. анализ бинарных смесей соответствующих пар последних. Аналогично получению I (Залесская Т. Е., Ж. общ. химии, 1947, 17, 491) 31 *г* $C_6H_5C(C_2H_5)_2OH$ (т. кип. 116,5—118°/24 *мм*) восстанавливают HJ [из 7 *г* P, 25 *мл* HJ (т. кип. 127°) и 34 *г* J_2], выделяют 24 *г* II, т. кип. 78—79°/18 *мм*, 79—80°/19 *мм*, d_4^{15} 0,8667, d_4^0 0,8780. Нитрованием аналогично нитрованию I (см. ссылку выше) из 17,5 *г* II получают 7 *г* 4-$NO_2C_6H_4CH(C_2H_5)_2$ (III) (т. кип. 148—149°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,52521, d_4^{20} 1,04881, d_4^0 1,06328) и 9,7 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3CH(C_2H_5)_2$ (IV), т. кип. 187—188°/14 *мм*, т. пл. 54—55° (из сп.). 8,2 *г* III восстанавливают (Sn + HCl) до 4-$NH_2C_6H_4CH(C_2H_5)_2$, выход 4 *г*, т. кип. 126°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,52225, d_4^{20} 0,9369, d_4^0 0,9510; бензоильное производное (БП), т. пл. 154,4—155° (из разб. сп.). Восстановлением 4,25 *г* IV (те же условия) получают 2,9 *г* неочищ. 2,4-$(NH_2)_2C_6H_3CH(C_2H_5)_2$; диацетильное производное, т. пл. 200,6—201,4° (из сп.); ди-БП, т. пл. 243—243,4° (из C_4H_9OH). Приведены кривые: процентный состав, т-ры плавления бинарных смесей соответствующих пар синтезированных ациламинопроизводных I и II. В. Скородумов

9Ж82. **Изучение расщепления молекул при каталитическом гидрировании. XXVII. Каталитическое гидрирование циннамонитрила и β-фенилпропионитрила.** Tanaka Masaru. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 282—286, A19 (японск.; рез. англ.).—Гидрирование в газовой фазе в присутствии катализатора CuO-NiO на кизельгуре при 260° $C_6H_5CH{=}CHCN$ (I) и $C_6H_5CH_2CH_2CN$ (II) приводит к *н*-пропилбензолу (III) с вы-

ходом > 80%, а при 350° к этилбензолу (**IV**) с выходом 70%. На первой стадии р-ции **I** восстанавливается до **II**, который затем переходит в конечный продукт. Р-ция отщепления CN-группы, находящейся в β-положении боковой цепи **I** и **II** при соответствующей т-ре протекает, как в случае бензонитрила; гидрирование CN-группы при высокой т-ре (350°) несколько облегчено эффектом сопряжения двойной связи боковой цепи с бензольным кольцом. **I** (т. кип. 255°, 129°/10 *мм*) получен методом (см. Posner T., Liebigs Ann. Chem., 1912, 389, 117). **II** (т. кип. 250°, 114°/9,5 *мм*) получен бромированием β-фенилэтилового спирта с помощью PBr_3 с дальнейшей обработкой полученного продукта KCN. Гидрирование 6 *г* **I** или **II** проводят в присутствии 14 *г* NiO—CuO (Ni : Cu = 6 : 4) на 11 *г* кизельгура. Перечислены т-ра р-ции в °C, время р-ции, скорость прибавления исходного в-ва в *г/мин*, скорость пропускания H_2 в *см³/мин*, общий выход NH_3 и CH_3NH_2 в %, выходы **IV**, **III**, **II** в % (для исходного **I**): 260, 2,5, 0,067, 117, 100, —, —, 89,6, 2,4; 300, 2 часа 20 мин., 0,078, 114, 97, 63,9, 17,9, 9; 320, 2,5, 0,069, 117, 81, 66,9, 14,3, 7,4; 355, 2,5, 0,06, 144, 75, 76, 7,2, 3,3; 260, 1,5, 0,2, 138, 80, —, 63,6, 16,4; 260, 1 час 15 мин., 0,4, 157, 31, —, 26, 46,8; 355, 1 час 15 мин., 0,333, 170, 41, 44,6, 3,6, 26,2. Для исходного **II**: 260, 2,5, 0,068, 121, 100, —, 86,5, 2,5; 300, 2 часа 20 мин., 0,08, 133, 100, 64,9, 19,1, 6,7; 352, 2 часа 20 мин., 0,074, 115, 82, 68, 5,5, 16,7; 355, 1 час 20 мин., 0,316, 144, 44, 46,4, 3,6, 442; 351, 1 час 15 мин., 0,353, 140, 39, 37,1, 1,8, 53,3. В продуктах р-ции во всех случаях присутствуют первичные амины. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1960, № 15, 61374. Э. Драгунов

9Ж83. **Инициированное жидкофазное окисление дибензила.** Сергеев П. Г., Емельянов Н. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 10, 3383—3386.—Для получения и исследования гидроперекиси дибензила (**I**) осуществлено жидкофазное окисление дибензила (**II**) кислородом воздуха в присутствии Mn-резината (**III**); при этом идет расщепление молекулы **II** и образуются бензойная к-та (**IV**), бензальдегид (**V**) и бензиловый спирт (**VI**). В присутствии гидроперекиси кумола (**VII**) (несколько капель) получают **IV** и **I**, из которой легко получить стильбен (**VIII**). Окисление **II** в отсутствие металлич. добавок, окислов или солей тяжелых металлов приводит к образованию **I**. Последний под действием H_2SO_4 распадается на фенол и фенилацетальдегид. **I** восстанавливается $NaHSO_3$ в фенилбензилкарбинол; последний дегидратируется в *транс*-**VIII**. В смесь 60 *г* **II** и 0,6 *г* **III** при 110° продувают воздух (4 *л/час*), охлаждают, разбавляют равным кол-вом C_6H_6, извлекают 10%-ным р-ром Na_2CO_3, подкисляют HCl (к-той), получают 12,5 *г* **IV**. Из органич. слоя обычным способом выделяют $\mathbf{V} \cdot NaHSO_3$, разлагают Na_2CO_3 и получают 1,8 *г* **V**. После удаления C_6H_6 и **V** остаток фракционируют и получают 2,1 *г* **VI** и 24,3 *г* исходного **II**. Аналогично, окисляя 60 *г* **II** с 0,07 *г* **III**, получают 35,1 *г* исходного **II**, 7,55 *г* **IV** и 0,1 *г* **V**. Аналогично в тех же условиях окисляют **II** в присутствии нескольких капель **VII** (27—40 час.), обрабатывают, как указано выше, и получают 91,5—153 *г* реакционной массы с содержанием в ней 0,42—1,63% **IV**. Из органич. слоя извлекают 25%-ным р-ром NaOH при 0° $C_6H_5CH(OONa)CH_2C_6H_5 \cdot xH_2O$, фильтруют, промывают C_6H_6, подсушивают на воздухе, растворяют в воде, насыщают CO_2 и получают реакционную массу с содержанием в ней 20—26% **I**, т. пл. 52—53° (из петр. эф.). К р-ру **I** в C_6H_6 добавляют конц. H_2SO_4 (2 капли на 1 *г* **I**), выдерживают при 40° до исчезновения р-ции на гидроперекись, нейтрализуют K_2CO_3 и обычным методом извлекают фенол, выход 38%, т. кип. 70—80°/3 *мм*; бензоат, т. пл. 67—68°. После удаления фенола и отгонки C_6H_6 остаток разгоняют в вакууме, получают фенилацетальдегид, т. кип. 70—90°/3 *мм*; семикарбазон, т. пл. 150°; дальнейшей перегонкой остатка с т. кип. 160—170°/3 *мм* выделили **VIII**, т. пл. 118°. К р-ру **I** в 5-кратном кол-ве C_6H_6 постепенно добавляют 40%-ный р-р $NaHSO_3$ (150% от теоретически необходимого кол-ва), размешивают до исчезновения р-ции на гидроперекись, фильтруют, из водн. слоя подкислением HCl (к-той) и экстрагированием эфиром выделяют фенилбензилкарбин, т. пл. 64—65° (из водн. CH_3OH). От органич. слоя отгоняют р-ритель, остаток перегоняют в вакууме, из фракции с т. кип. до 146°/2 *мм* получают **VIII**. Б. Тимошевский

9Ж84. **Получение арилгалогенидов из ароматических оксисоединений.** Нефедов О. М., Левков Я. Л., Петров А. Д. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 855—858.—Усовершенствован метод получения ArCl и ArBr из ArOH посредством взаимодействия 4 молей ArOH с 1 молем PCl_5 или PBr_5 с последующим пиролитич. разложением образующегося $(ArO)_4PX$. Образующиеся при пиролизе триалкилфосфаты гидролизуются до ArOH, которые могут быть повторно использованы. Указанное видоизменение известного метода (РЖХим, 1958, № 7, 21538) полностью исключает образование побочных и изомерных продуктов, сокращает продолжительность процесса и повышает выход ArX. 125 *г* PCl_5 и 346 *г* β-нафтола перемешивают 5 час. при 140—145° и нагревают 15—20 мин. при 300°, выход β-$ClC_{10}H_7$ 95%, т. кип. 263—265°/760 *мм*, т. пл. 55—56° (из сп.). Аналогично получают α-$ClC_{10}H_7$, выход 93%, т. кип. 112,5—113°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,6335, d_4^{20} 1,1937, и *о*-хлорбифенил, выход 92,5%, т. кип. 98—98,5°/2,5 *мм*, т. пл. 31—32°. К 49,5 *мл* PBr_3 в 100 *мл* $CHCl_3$ при т-ре от —15 до —5° добавляют по каплям 27,7 *мл* Br_2 в 100 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 4,5 часа, добавляют при ~20° за 2 часа 216 *г* *м*-крезола, отгоняют р-ритель, нагревают при 130° до прекращения выделения HBr (2 часа) и нагревают 30 мин. при 280°, выход *м*-$BrC_6H_4CH_3$ 70%, т. кип. 180,5—182°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,5528, d_4^{20} 1,4106. Аналогично получают α-$BrC_{10}H_7$, выход 87%, т. кип. 140—140,5°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,6580, d_4^{20} 1,4830; β-$BrC_{10}H_7$, выход 93,5%, т. кип. 162—163,5°/8,5 *мм*, т. пл. 56,5—57° (из сп.), и *о*-бромбифенил, выход 79%, т. кип. 90—91,5°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6243, d_4^{20} 1,2766. 17 *г* $(β\text{-}C_{10}H_7O)_3PO$ и 18,3 *г* KOH в 50 *мл* воды перемешивают при 100—105° в течение 5 час., обрабатывают 150 *мл* 10%-ной HCl, осадок растворяют в 120 *мл* эфира, выход β-нафтола 65%. Аналогично из $(α\text{-}C_{10}H_7O)_3PO$ выделяют α-нафтол, выход 60%. Ю. Волькенштейн

9Ж85. **Каталитический синтез алкилфенолов.** Шуйкин Н. И., Викторова Е. А. «Успехи химии», 1960, 29, № 10, 1229—1259.—Обзор. Библ. 335 назв.

9Ж86. **Арилалкилирование фенола стиролом и α-метилстиролом.** Завгородний С. В., Зайцев Б. А., Ельчинов Д. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2196—2199.—При действии C_6H_5OH (**I**) на $CH_2{=}C(R)C_6H_5$ (**IIа—б**, где **а** R = H, **б** R = CH_3) в присутствии $(C_2H_5)_2O \cdot BF$ (**III**) (метод А) или BF_3 в 75%-ной H_3PO_4 (**IV**) (метод Б) получаются 4-$HOC_6H_4C(R)(CH_3)C_6H_5$ (**V**). С **IIа** по методу А получается смесь **V** (R = H) (**Vа**) с более высококипящими в-вами и полимерами **IIа**; при молярном отношении (МО) **I** : **IIа** : **III** = 2 : 1 : 0,06 и 95—97° за 2 часа выход **Vа** 46%; в определенных условиях полимеризация становится главной р-цией; при МО **I** : **IIа** : **III** = 1 : 1 : 0,04 и ~20° за 2½ дня выход **Vа** 18%, а полимера **IIа** 61%. При тех же МО, но в присутствии **IV** при 18—22° за 12 час. выход **Vа** всего 4%. **IIб** более стоек к полимеризации. При р-ции с **I** по методу А получается смесь **V** (R = CH_3) (**Vб**) с 1,1,3-триметил-3-фенилинданом (**VI**) (димер **IIб**) и смолистыми продуктами; при МО **I** : **IIб** : **III** = = 3 : 1 : 0,15 и 80—83° за 9 час. получается 60% **Vб**. 10,4 *г* **IIа** (т. кип. 53°/18 *мм*, d_4^{20} 0,9030) и соответствующее кол-во **I** охлаждают до —5°, прибавляют рассчитанное кол-во **III**, оставляют на 1—2 часа в охладительной смеси и на заданное время при ~20° или нагревают при ~100°, обрабатывают 5%-ным NaOH, отделяют полимеры **IIа**, из щел. р-ра 5—10%-ной HCl

осаждают фенольные в-ва, перегонкой выделяют **Va** (т. кип. 162—165°/7—8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5942, d_4^{20} 1,0870; бензоат, т. пл. 79—81°) и, по-видимому, ди-(α-фенилэтил)-фенол, т. кип. 234—240°/10 *мм*, d_4^{20} 1,6000, d_4^{20} 1,0830. К 29,5 *г* **IIб** и рассчитанному кол-ву **I** при заданной т-ре прибавляют по каплям **III**, после р-ции смесь промывают водой, высушивают и перегонкой выделяют смесь **Vб** [т. кип. 152—153°/4 *мм*, т. пл. 72° (из петр. эф.)] с **VI**, т. пл. 51—52° (из сп.); **Vб** отделяется от **VI** через растворимую в щелочи Na-соль или перекристаллизацией из петр. эфира. Приведены табличные данные результатов взаимодействия **I** с **IIа** и **IIб** при различных МО, т-рах и продолжительности р-ции.

В. Скородумов

9Ж87. Алкилирование фенолов посредством оксалатов. Сообщение II. Метилирование и этилирование фенолов. Sakakibara Yoshiaki. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 3, 495—499, A34 (японск.; рез. англ.).—При нагревании Na- или K-фенолятов с $(COOCH_3)_2$ (I) или $(COOC_2H_5)_2$ (II) до 200—250° получают соответственно метиловые и этиловые эфиры фенолов. К р-ру CH_3OK (из 5,7 *г* K и 40 *мл* CH_3OH) добавляют 10,9 *г м*-крезола и 11,8 *г* **I**, отгоняют CH_3OH, нагревают до 240° и получают *м*-$CH_3C_6H_4OCH_3$ (**III**), выход 79,5%; при замене K на Na выход **III** составляет 73,8%. Из *о*-$CH_3C_6H_4OK$ и *о*-$CH_3C_6H_4ONa$ также получают *о*-CH_3-$C_6H_4OCH_3$, выход соответственно 83,6 и 86,9%. Из C_6H_5-OH, *п*-, *м*- и *о*-$CH_3C_6H_4OH$ с C_2H_5ONa и **II** аналогично синтезируют соответствующие этиловые эфиры, выход соответственно 84,5%, 59%, 72,8%, 71,3%. Приведены исходный нафтол или дифенол, кол-во его в молях, кол-во г-атомов Na, кол-во *мл* CH_3OH, кол-во молей **I**, т-ра в °С и время нагревания, выход в % метилового эфира нафтола или соответственно диметилового эфира дифенола: α-нафтол, 0,1, 0,15, 50, 0,1, 200—220, 3 часа, 75,9; β-нафтол, 0,1, 0,13, 45, 0,1, 200—220, 3 часа, 92,4; гидрохинон, 0,1, 0,29, 140, 0,2, 250, 1 час, 77,5; резорцин, 0,1, 0,29, 140, 0,2, 205, 1 час, 25, пирокатехин, 0,1, 0,29, 140, 0,20, 250, 1 час, 49,9. При замене **I** на **II** и CH_3OH на спирт также получают этиловые эфиры α-нафтола и β-нафтола с выходами 62,9 и 71,4% или диэтиловые эфиры гидрохинона, резорцина и пирокатехина с выходами соответственно 80,7, 0 и 35,5%. Исследуют зависимость выхода эфиров от соотношения реагентов, времени и т-ры нагревания.

Н. Швецов

9Ж88. К вопросу об окислении хлоридов винильного типа. II. Синтез и окисление некоторых замещенных в ядре γ-хлоркротиловых эфиров фенолов. Исагулянц В. И., Азизян Т. А. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиа. Закуйцнер, Докл. АН АрмССР», 1960, 30, № 5, 279—286 (рез. арм.).—В продолжение работы (Исагулянц В. И., Азизян Т. А., Изв. АН АрмССР, 1947, № 4; 1950, 3, № 8; Докл. АН АрмССР, 1947, 7, 21) найдено, что при окислении $ArOCH_2CH=$ $=CClCH_3$ (I) в мягких условиях разрыв боковой цепи происходит по двойной связи с образованием $ArOCH_2$-$COOH$ (II), что является новым способом получения этих в-в, многие из которых применяются в качестве гербицидов; CH_3-группы в ядре при этом сохраняются. Из *о*-$(CH_3CCl=CHCH_2O)_2C_6H_4$ (**III**) в тех же условиях получается *о*-$(HOOCCH_2O)_2C_6H_4$ (**IV**). При окислении I, содержащих также и в ядре $CH_3CCl=CHCH_2$-группу, последняя превращается в COOH-группу, т. е. разрыв цепи здесь происходит между атомами углерода в α- и β-положениях. Так же протекает окисление C_6H_5-$CH_2OCH_2CH=CClCH_3$ и $C_6H_5CH_2CH_2OOH_2CH=CClCH_3$. Указанное выше иное направление окисления **I** объясняется тем, что атом О препятствует активированию ядром атома углерода в α-положении. Нагреванием $ClCH_2CH=CClCH_3$ с соответствующим фенолом в ацетоне в присутствии K_2CO_3 получают **I**. Приведены заместители в ядре, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*, d_4 (в скобках т-ра в °С): 2-метил, 71,4, 102—104/3, 1,5372, 1,08724 (19°); 2-метил-4-окси, 16, 130—131/5, 1,5523, 1,1228 (24°); 2,4,5-трихлор (**Iа**), 79,6, 155—156/4 (т. пл. 47—48°), —, —; 4-γ-хлоркротил (**Iб**), 30,6, 160—161/4, 1,5519, 1,1501 (15°); 2-метил-4-γ-хлоркротил (**Iв**), 64,8, 165—166/5, 1,5468, 1,12947 (22°). Так же получают **III**, выход 73%, т. кип. 170—171°/5 *мм*, $n^{18}D$ 1,5538, d_4^{18} 1,1986. **I** окисляют $KMnO_4$ в ацетоне при охлаждении льдом, оставляют на ~12 час., отфильтровывают осадок, извлекают его горячей водой, упаривают р-р и подкислением получают **II** (приведены исходный **I**, заместители в ядре, выход **II** в %, т. пл. в °С): $C_6H_5OCH_2CH=$ $=CClCH_3$, —, 40,3, 150—151; **Iа**, 2,4,5-трихлор, 56, 158; **Iб**, 4-карбокси, 40,8, 277—278; **Iв**, 2-метил-4-карбокси, 38, 279—280. Так же получают **IV**, выход 36%, т. пл. 173—174°.

А. Белоцветов

9Ж89. Окисление производных трехатомных фенолов. Pospíšil Jan. Oxydace trojmocných fenolických látek. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 34—50 (чешск.).—Обзор. Библ. 46 назв.

В. Скородумов

9Ж90. Побочная реакция в синтезе Вильямсона. II. Baker Robert H., Martin William B. A side reaction in the Williamson synthesis. II. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1496—1498 (англ.).—Изучена более детально открытая ранее (Baker R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3857) побочная р-ция при получении $C_6H_5CH_2CH_2OCH_2C_6H_5$ (I) из $C_6H_5CH_2CH_2ONa$ (II) и $C_6H_5CH_2Cl$ (III) в толуоле: образование $(C_6H_5CH_2)_2C$-$(C_6H_5)CH_2OH$ (IV). Установлено, что C-бензилирование обусловливается примесью карбонильных соединений, так как оно не происходит при применении свежеперегнанных $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (V), 2,3-дифенилпропанола-1, 2,3-дифенилбутанола-1, а также при нагревании смеси **I** и **III**; при добавлении же карбонильных соединений к смеси **II** и **III** в толуоле **IV** получается со значительным выходом. Приведены добавленное карбонильное соединение, кол-во его в молях на 100 молей **V**, выход **IV** в % (считая на **V**): $C_6H_5CH_2CHO$, 5, 4,5; C_6H_5CHO (**VI**), 3,8, 11,6; **VI**, 7,6, 19,2; **VI**, 7,6 (2 моля **III** на 1 моль **V**), 38,4; $(C_6H_5)_2CO$ (**VIII**), 7,6, 26,7; флуоренон, 7,6, 23,6. Предполагается следующий механизм р-ции: $C_6H_5CH_2CH_2O^- + R_2CO \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CHO +$ $+ R_2CHO^-$; $C_6H_5CH_2CHO + C_6H_5CH_2CH_2O^- \rightleftharpoons C_6H_5C^-H$-$CHO + C_6H_5CH_2CH_2OH$; $C_6H_5C^-HCHO + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)CHO + Cl^-$; $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)CH$-$O + C_6H_5CH_2CH_2O^- \rightleftharpoons C_6H_5C^-(CH_2C_6H_5)CHO + C_6H_5CH_2$-$CH_2OH$; $C_6H_5C^-(CH_2C_6H_5)CHO + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5C(CH_2$-$C_6H_5)_2CHO + Cl^-$; $C_6H_5C(CH_2C_6H_5)_2CHO + C_6H_5CH_2CH_2$-$O^- \rightleftharpoons C_6H_5C(CH_2C_6H_5)_2CH_2O^- + C_6H_5CH_2CHO$. Данный механизм подтвержден получением из $C_6H_5(CH_2)_3OH$ (**VIII**) и **III** в присутствии **VII** $C_6H_5CH_2C(CH_2C_6H_5)_2CHO$ (**IX**) и $C_6H_5CH_2C(CH_2C_6H_5)_2CH_2OH$ (**X**), строение которых установлено встречным синтезом. Побочная р-ция протекает также при взаимодействии $C_6H_5(CH_2)_4ONa$ с **III** с образованием $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_2C_6H_5)_2CH_2OH$ (**XI**), полученного также встречным синтезом. При действии $CH_2=CHCH_2Cl$ (**XII**) на **II** происходит C-аллилирование также в β-положение по отношению к OH-группе с образованием $C_6H_5C(CH_2CH=CH_2)_2CH_2OH$ (**XIII**); с C_4H_9Br подобной р-ции не наблюдается. К 0,25 *г-атома* Na, диспергированного в 150 *мл* толуола, прибавляют при нагревании 0,25 моля **V**, вводят за 5—25 мин. р-р 0,02 моля **VI** (или другого карбонильного соединения) в 0,25 моля **III**, кипятят ~1 час, добавляют воду, отделяют органич. слой, отгоняют в вакууме толуол и **I** (выход ~40%) и, обрабатывая остаток петр. эфиром, получают **IV**, т. пл. 101—103°. Аналогично проводят р-цию **VIII** с **III** в присутствии **VII**, перегонкой в вакууме получают фракцию с т. кип. 200—217°/2 *мм* (3,5 *г*), из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **X**, т. пл. 80° (из CH_3OH-бзл.), и **IX** [т. пл. 122—124° (из водн. CH_3OH); неочищ. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 175—176°], превращенный действием $LiAlH_4$ в **X**. $C_6H_5(CH_2)_4OH$ (**XIV**) получен по описанному ранее методу (Adkins H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1933,

55, 1669) и для очистки обработан $LiAlH_4$; т. кип. 92—93°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5170. Из **XIV** и **III** (1 : 2) в присутствии **VII** получены в условиях, указанных выше, $C_6H_5(CH_2)_4OCH_2C_6H_5$ (выход 25%, т. кип. 133—134°/1,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5369) и фракция с т. кип. 200—210°/0,3 *мм* (выход 8%), из которой получен 3,5-динитробензоат **XI**, т. пл. 174—175° (из CH_3OH). В тех же условиях из 0,25 моля **II** и 0,028 моля **XII** в присутствии **VI** получен **XIII**, т. кип. 98—99°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5406. $(C_6H_5CH_2)_3CCN$ получен по описанному ранее методу (Bergstrom F. W., Agostinho R., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 2152), но с применением 3 молей **III**, выход 59%, т. пл. 223°, и превращен по разработанному ранее методу (см. первую ссылку) в $(C_6H_5CH_2)_3CCOOH$, а последняя действием $LiAlH_4$ превращена в **X**, т. кип. 200—205°/0,05 *мм*, т. пл. 80—81°. Аналогично из $C_6H_5(CH_2)_3CN$ получен $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_2C_6H_5)_2CN$ (**XV**), выход 50%, т. пл. 132—133° (из сп.). 0,093 моля **XV**, 400 *мл* лед. CH_3COOH, 50 *мл* конц. H_2SO_4 и 15 *мл* воды кипятят 122 часа, добавляют при 5° р-р 6,4 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды и спустя 30 мин. снова добавляют такой же р-р. Выделившийся осадок переосаждают из щел. р-ра и получают $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_2C_6H_5)_2COOH$ (**XVI**), выход 82%, т. пл. 120—121° (из водн. CH_3OH). 0,023 моля **XVI** с 0,04 моля $LiAlH_4$ в $(C_2H_5)_2O$ кипятят 4 часа, добавляют воду и перегонкой в вакууме получают **XI**, т. пл. 76°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 174—175° (из CH_3OH).

А. Белоцветов

9Ж91. **О восстановительной способности пиридинборина.** Феднева Е. М. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 2818—2820.—При восстановлении C_6H_5CHO (I) или C_6H_5COCl (II) пиридинборином (III) в р-ре пиридина образуется $C_6H_5CH_2OH$ (IV) с выходами соответственно 90 и 96%. Показано, что в III активным является только 1 атом водорода группы BH_3. Высказано предположение, что восстановление I идет по схеме: I + III → $[C_6H_5CHO \cdot BH_3 \cdot NC_5H_5]$ → $[C_6H_5CH_2OBH_2]$; последний в кислой среде превращается в IV. К 0,05 моля I постепенно прибавляли 0,065 моля III в 7 *мл* пиридина, нагревали 1 час при 100°, добавляли 30 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* разб. HCl (1 : 1). Водн. слой извлекали C_6H_6, промывали, сушили и перегонкой выделяли IV, т. кип. 203,8—204°, $n^{20}D$ 1,5394. Аналогично восстанавливали II.

В. Антонов

9Ж92. **Химия дигидрорезорцина. Сообщение 5. О химических свойствах энольных эфиров дигидрорезорцина и его производных.** Завьялов С. И., Кондратьева Г. В. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1429—1434.—При взаимодействии енольного эфира 2-метилдигидрорезорцина (I) с 6-магнийбромнеролином (II) и последующем гидролизе HCl образуется продукт нормального замещения — трициклич. кетон (IIIа R = CH_3). Бромирование енольных эфиров дигидрорезорцина (IV) и I приводит к неустойчивым дибромидам, которые, отщепляя HBr при действии Na_2CO_3, образуют соответственно 2-бром-3-метокси-$\Delta^{2,3}$-циклогексенон (V) и, вероятно, 2-метил-3-метокси-6-бром-$\Delta^{2,3}$-циклогексенон (VI). Кислотный гидролиз V приводит к 2-бромдигидрорезорцину (VII), который при обработке CH_2N_2 вновь превращается в V. Гидролиз VI привел не к 2-бром-2-метилдигидрорезорцину (VIII), а к 2-метил-4-бромдигидрорезорцину (IX). Для целей идентификации бромированием 2-метилдигидрорезорцина (X) синтезирован **VIII**. В обычных условиях IV и I пассивны к действию натрмалонового эфира, не подвергаются каталитич. гидрированию. При действии Li в жидком NH_3 IV и I превращаются в циклогексанон (XI) и 2-метилциклогексанон (XII). В результате р-ции Кляйзена между IV и муравьиным и щавелевым эфирами получены соответственно енольный эфир 6-формилдигидрорезорцина (**XIII**) и енольный эфир 6-оксалилдигидрорезорцина (**XIV**). При кислотном гидролизе **XIV** дает 6-оксалилдигидрорезорцин (**XV**), а при действии NaOH дает дигидрорезорцин (**XVI**). Отмеченные случаи инертности енольных эфиров могут быть объяснены винилогией со сложными эфирами алифатич. ряда. К **II** (из 1,3 *г* Mg и 12,5 *г* 6-бромнеролина) в 45 *мл* тетрагидрофурана при ~0—5° прибавляют 4,1 *г* I в 10 *мл* тетрагидрофурана, оставляют на 12 час. при ~20°, разлагают льдом и разб. HCl, нагревают 1 час при 50—60°, экстрагируют эфиром, остаток после отгонки (165°/1 *мм*) растворяют в C_6H_6 и пропускают через колонку с Al_2O_3, выход III 3,4 *г*, т. пл. 96—97° (из гексана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180—181° (из CH_3OH). 0,6 *г* III и 1,2 *г* $AlCl_3$ в 10 *мл* ксилола кипятят 8 мин., разлагают разб. HCl, экстрагируют эфиром и получают (**IIIб** R = H), т. пл. 165—166° (из водн. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 256—257° (разл.). К 1,2 *г* **IV** в 10 *мл* CCl_4 при 0—5° добавляют 1,6 *г* Br_2 в 10 *мл* CCl_4, р-р дибромида в $CHCl_3$ взбалтывают с избытком Na_2CO_3, выход **V** 1,1 *г*, т. пл. 94—95°. Аналогично из 1,4 *г* I получают **VI**, выход 0,4 *г*, т. пл. 27—28° (из гексана). 0,3 *г* **VI** и 5 *мл* разб. HCl (1 : 1) оставляют при ~20° на 2 дня, выход IX 0,12 *г*, т. пл. 106—108° (разл.). 2,4 *г* X и 3,6 *г* N-бромсукцинимида в 20 *мл* CCl_4 нагревают 15 мин. при 70—80°, из фильтрата получают **VIII**, выход 2,4 *г*, т. кип. 90—93°/3 *мм*, т. пл. 17—19°, $n^{20}D$ 1,5212. При бромировании 2,4 *г* **X** в 10 *мл* воды и 10 *мл* $CHCl_3$ посредством 4 *г* Br_2 при ~20° получают 2 *г* **VIII**. 2 *г* **VIII** и 20 *мл* 5%-ной Na_2CO_3 нагревают 30 мин. при ~100°, фильтрат подкисляют, выход **X** 0,7 *г*, т. пл. 208—209°. К 0,6 *г* Li в 500 *мл* жидкого NH_3 добавляют 4 *г* **IV** в 30 *мл* эфира, через 10 мин. разлагают NH_4Cl, после удаления NH_3 обрабатывают HCl и экстрагируют $CHCl_3$, выход XI 39%. При действии 1 *г* Li на 6 *г* I получают **XII**, выход 29%. К 2,5 *г* **IV** и 3 *г* $(COOC_2H_5)_2$ в 20 *мл* C_6H_6 в течение 10—15 мин. прибавляют 0,5 *г* Na, через 1 час обрабатывают водой, CH_3COOH, экстрагируют $CHCl_3$, перегоняют при 188—192°/4 *мм* и получают **XIV**, выход 35%, т. пл. 53—55° (из изооктана-бзл.); при действии 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$ в CH_3OH в присутствии следов HCl образуется производное пиразола, т. пл. 202—203° (из CH_3OH). 1 *г* **XIV** и 10 *мл* разб. HCl (1 : 1) нагревают 10 мин. при 45—55°, в осадке получают **XV**, выход 0,65 *г*, т. пл. 130—131° (из воды). 0,4 *г* **XIV** и 10 *мл* 5%-ного KOH нагревают до кипения, при ~20° подкисляют HCl и экстрагируют $CHCl_3$, выход **XVI** 0,06 *г*, т. пл. 104—105°. К 5 *г* **IV** и 3 *г* $HCOOC_2H_5$ в 50 *мл* эфира в течение 15—20 мин. добавляют 1 *г* Na, оставляют на 12 час. при ~20°, обрабатывают водой, CH_3COOH, экстрагируют эфиром, перегоняют при 124—129°/3 *мм* и получают **XIII**, выход 1 *г*, т. пл. 76—78° (из эф.). Сообщение 4 см. РЖХим, 1961, 3Ж76.

RO CH₃ CO IIIа,б

Ю. Волькенштейн

9Ж93. **Удобный общий метод получения альдегидов.** Stiles Martin, Sisti Anthony J. A convenient general method for the preparation of aldehydes. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 10, 1691—1693 (англ.).—Алифатические и ароматич. альдегиды общей ф-лы RCHO [Iа—к; здесь далее **а** R = $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, **б** R = $C_6H_4CH_2CH_2$, **в** R = *цикло*-C_6H_{11}, **г** R = 2-ClC_6H_4, **д** R = 2-$CH_3OC_6H_4$, **е** R = 3-$(CH_3)_2CHC_6H_4$, **ж** R = 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, **з** R = C_6H_5, **и** R = α-$C_{10}H_7$, **к** R = 9-$C_{14}H_9$] синтезированы по схеме: RMgBr (IIа—ж, к) + *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (III) → *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHOHR$ (IVа—ж, к); *п*-$HO_3SC_6H_4N_2Cl$ + IV → RCHO + *п*-$HO_3SC_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2$. Для получения **IV** к р-ру **II** в 2—3-кратном объеме эфира прибавляют р-р **III** в C_6H_6, перемешивают при ~20° 2—10 час., гидролизуют р-ром NH_4Cl, сушат $CaSO_4$ и выделяют **IV**. Приведены **IV**, выход в %, т. пл. в °С (из бзл.-петр. эф.): **а**, 55, 50—51 (из петр. эф.); **б**, 74, 69—71; **в** (исходят из *цикло*-$C_6H_{11}MgCl$), 75,

85—86; г, 50, 94—95; д, 58, 79—80; е, 60, 53—54; ж, 60, 73—74. IVз, т. пл. 69—70°, приготовлен восстановлением соответствующего кетона; IVи, т. пл. 98—99°, получен по описанной методике (Sachs F., Sachs L., Ber, 1905, 38, 511). К р-ру 60 *г* сульфаниловой к-ты и 18,4 *г* Na_2CO_3 в 200 *мл* воды прибавляют понемногу при 0—5° 64 *мл* конц. HCl (к-ты) и р-р 24,4 *г* $NaNO_2$ в 75 *мл* воды, нейтрализуют до pH 6 при помощи р-ра 70 *г* CH_3COONa в 200 *мл* воды, к реакционной смеси приливают р-р 0,2 моля IV в 500 *мл* ацетона и затем еще 250 *мл* ацетона. Смесь перемешивают в токе N_2 при 0—5° 30 мин., затем 30 мин. без охлаждения, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, сушат и перегоняют I в токе N_2. Приведены I, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в°С 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) I: а, 60, 119—120/740, 99—100; б, 64, 71—72/1,5, 155—157; в, 45 (при выделении в виде бисульфитного производного выход 69%), 50—53/20, 175—176; г, 68, 46—47/0,6, 208—209; д, 75, 79—80/1,5, 252—254; е, 82, 59—60/0,4, 212—213; ж, 72, 58—59/1, —; з, 80 (выделен в виде ДНФГ), —, 241—243; и, 70, 105/0,5, 256—257; к, 50 (получен из неочищ. IVк), —, т. пл. 100—101°, —. Метиловый эфир *м*-бромбензойной к-ты (V), т. кип. 69—70°/0,2 *мм*, получен этерификацией к-ты, выход 84%. К р-ру 2,25 моля CH_3MgBr в 1,5 *л* эфира прибавляют р-р 150 *г* V в 300 *мл* эфира, перемешивают ~12 час. и выделяют *м*-бромфенилдиметилкарбинол (VI), выход 85%, т. кип. 79—80°/0,24 *мм*. 0,2 моля VI гидрируют при 3 *ат* над 3 *г* 5%-ного Pd/C в 200 *мл* лед. CH_3COOH в присутствии 1 *мл* 70%-ной $HClO_4$, отгоняют в вакууме 3/4 CH_3COOH, остаток перегоняют с паром и получают *м*-бромкумол, выход 80%, т. кип. 208—210°.

Э. Сафонова

9Ж94. К вопросу о каталитических превращениях кетонов. Изомеризация α,α-метилэтилбутирофенона. Залесская Т. Е. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2166—2170.—При нагревании $CH_3C(C_2H_5)_2COC_6H_5$ (I) с $ZnCl_2$ происходит изомеризация по двум направлениям с образованием $C_6H_5C(C_2H_5)_2COCH_3$ (II) и $C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)COC_2H_5$ (III) при значительном преобладании первого направления. Приводится объяснение этого факта. Нагреванием 32 *г* $C_6H_5COCH(CH_3)C_2H_5$, 10 *г* $NaNH_2$, 50 *г* C_2H_5J и 150 *мл* C_6H_6 получают 22 *г* I, т. кип. 125—126°/12 *мм*; оксим, т. пл. 120,8—121° (из сп.). 20 *г* I за 4 часа прибавляют к 35 *г* $ZnCl_2$ при 320—325°, отгоняют с паром, эфиром извлекают 8,5 *г* смеси II и III с т. кип. 113—117°/7 *мм*. 4,5 *г* смеси кетонов и 10 *г* KOH в 30 *мл* спирта нагревают 4 часа при 130—140°, прибавляют воду, насыщают CO_2, эфиром извлекают смесь $C_6H_5CH(CH_3)(C_2H_5)$ (IV) и $C_6H_5CH(C_2H_5)_2$ (V) с т. кип. 79—92°/20 *мм*. К 1,5 *г* смеси IV и V приливают 8 *мл* нитрующей смеси [1 объем HNO_3 (*d* 1,5) и 2 объема H_2SO_4 (*d* 1,84)] при < 5°, выливают на лед, извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток восстанавливают 8 *г* Sn, 8 *мл* HCl и 3 *мл* спирта, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, эфир частично отгоняют, к остатку прибавляют 1,5 *мл* C_6H_5COCl и 5 *мл* 2 н. NaOH, выделяют 0,03 *г* смеси *n*-бензоиламинопроизводных (ПБА) IV и V в отношении 1 : 1, а также 0,152 *г* 3-(2,4-дибензоиламинофенил)-пентана и 0,082 *г* смеси 2,4-ди-ПБА IV (90%) и 2,4-ди-ПБА V (10%).

В. Скородумов

9Ж95. Окисление пространственно затрудненных фенолов в семихиноны. Conradi J. J., McLaren C. A. Oxidation of hindered phenols to semiquinones. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4745 (англ.).—В щел. р-рах из 2,6-[$(CH_3)_3C]_2$-4-RC_6H_2OH [Iа—г; здесь и далее а R = CH_3, б R = $(CH_3)_3C$, в R = $(CH_3)_2CH$, г R = $C_6H_5CH_2$] в результате окисления O_2 с отщеплением *изо*-C_4H_8, идентифицированного методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии, образуются семихиноны (IIа—г). Строение IIа—б доказано идентичностью их спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) со спектрами семихинонов, полученных окислением 5-метил-3-*трет*-бутилпирокатехина и соответственно 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина. При разложении IIIа (X = OOH) в щел. р-ре спектр ЭПР IIа появляется через ~4 часа, а для эквимолярных щел. р-ров IIIа и Iа или гидроперекиси кумола и IVа (X = OH) возникает немедленно. Приведены данные по спектрам ЭПР Iа—г.

А. Белоцветов

9Ж96. Конденсация Штоббе. Prajer-Janczewska Lidia. Kondensacja Stobbego. «Wiadom. chem.», 1960, 14, № 7, 433—452 (польск.; рез. англ.).—Обзор. Библ. 38 назв.

В. Скородумов

9Ж97. Получение терефталевой кислоты методами изомеризации и диспропорционирования. Sherwood Peter W. Terephthalic acid by isomerisation and disproportionation. «Chemistry and Industry», 1960, № 35, 1096—1100 (англ.).—Обзор. Библ. 21 назв.

9Ж98. Пространственные препятствия в реакциях Пфитцингера и Вольфа — Кижнера с производными дурола. Buu-Hoi N. P., Sy Michel, Riche Jean. Empêchement stérique dans les réactions de Pfitzinger et de Wolff — Kishner chez les dérivés du durène. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 8—9, 1493—1495 (франц.).—Изучено взаимодействие 2,3,5,6-$(CH_3)_4C_6HCOCH_3$ (I) и 2,3,4,5-$(CH_3)_4C_6HCOCH_3$ (II) с изатином (III) и гидразингидратом (IV). Показано, что I не реагирует ни с III, ни с IV, что авторы объясняют пространственными препятствиями, создаваемыми *o*-CH_3-группами. Аналогичные результаты получены при действии IV на пропионилдурол (V), фенацетилдурол (VI) и β-(2,3,5,6-тетраметилбензоил)-пропионовую к-ту (VII). При окислении I NaOBr выход 2,3,5,6-тетраметилбензойной к-ты составил лишь 5%. В отличие от I при взаимодействии II с III получается 80% 2-(2,3,4,5-тетраметилфенил)-цинхониновой к-ты (VIII); при окислении II NaOBr получается 70% 2,3,4,5-тетраметилбензойной к-ты (IX), а при восстановлении II действием IV образуется 75% 1-этил-2,3,4,5-тетраметилбензола (X). 3710 *г* ксилола метилировали CH_3Cl в присутствии $AlCl_3$, образовавшуюся смесь продуктов фракционировали и получали дурол (XI), выход 805 *г*, т. кип. 197,5—198,5°, и пентаметилбензол (XII), выход 1330 *г*, т. кип. 225—233°. К р-ру 33,5 *г* XI и 26 *г* CH_3COCl в 100 *мл* CS_2 прибавляли при 0° 40 *г* $AlCl_3$, смесь размешивали 3 часа, гидролизовали, извлекали $CHCl_3$ и после перегонки получали 92% I, т. кип. 150—150,5°/22 *мм*, т. пл. 74°. Аналогично из I и C_2H_5COCl получали V, выход 82%, т. пл. 78,5° (из сп.), и из I и $C_6H_5CH_2COCl$ получали VI, выход 73%, т. пл. 107°. VII синтезировали по ранее описанному методу (см. Muhr F., Ber., 1895, 28, 3215). 1250 *г* XII обрабатывали нагретой H_2SO_4 и выделяли 87,4% пренитола (XIII), т. кип. 203—206°. В условиях описанных для получения I превращали XIII в II выход 94%, т. кип. 151—153°/14 *мм*. Таким же способом из XII получали фенацетилпренитол, выход 60%, т. пл. 53°. При действии 5,9 *г* K_2CO_3 и 5,1 *г* III в 60 *мл* спирта (нагревание 24 часа) на 5 *г* II получали 80% VIII, т. пл. 216° (из сп.). Декарбоксилированием VIII получали 2-(2,3,4,5-тетраметилфенил)-хинолин, выделенный в виде пикрата, т. пл. 222—223° (из сп.). При окислении II NaOBr образуется IX, т. пл. 167°. II восстанавливали в X, т. кип. 120—124°/14 *мм*, действием IV по методу Хуан-Минлона.

В. Антонов

9Ж99. Получение 3-метилполиметоксифталидов. Sumimoto Yukiko, Maekawa Eturo. Zur Darstellung von 3-methylpolymethoxyphthaliden. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 941—944 (нем.).—При взаимодействии 2-формилбензойной к-ты (I) с N-бромсукцинимидом (II) в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (III) с выделением HCl получен фталевый ангидрид (IV), вы-

ход 96,4%. Тем же путем полиметоксипроизводные **I** (**V**) превращены в полиметоксипроизводные **IV** (**VI**) (приведены положения CH_3O-групп в ядрах **V** и **VI**, выход **VI** в %, т. пл. в °C): 4,5 (**Va**), 4,5 (**VIa**), 90, 172—174; 5,6, 3,4 (**VIб**), 96,3, 166—167; 3, 4, 5, 3, 4, 5 (**VIв**), 95, 143—144; 4,5,6 (**Vб**) 3,4,5, 96,7, 143—144; 3,4,-5,6, 3,4,5,6 (**VIг**), 93,7, 137—138. При этом не происходит бромирования, димеризации или образования в-в, содержащих OH-группу. **VI** конденсацией с $CH_2(COOH)_2$ (**VII**) в присутствии C_5H_5N превращены в полиметоксипроизводные 2-ацетилбензойной к-ты, которые без выделения восстановлены в полиметоксипроизводные 3-метилфталида (**VIII**). Приведены исходный **VI**, положение CH_3O-групп в ядре **VIII**, выход в % (считая на превращенный **VI**), т. пл. в °C: **VIa**, 5,6 (**VIIIa**), 35 (кроме того, выделен 1% 5,6-диметоксифталида, т. пл. 154—155°), 109—110; **VIб**, 6,7 (**VIIIб**), 17, 100—101; **VIв**, 5,6,7 (**VIIIв**), 12, 103,5—104,5. При этом вследствие пространственных затруднений со стороны находящейся в орто-положении CH_3O-группы из **VIб** не образуется изомерного 4,5-диметокси-3-метилфталида, так же как из **VIв** не образуется 4,5,6-триметокси-3-метилфталида; из **VIг** соответствующий **VIII** вообще не образуется. Из р-ра 0,033 моля **I** в 200 *мл* C_6H_6 отгоняют 20 *мл* C_6H_6 для удаления влаги, добавляют 200 *мл* CCl_4, 0,033 моля **II** и небольшое кол-во **III** и кипятят 1 час, облучая 0,5 *квт* вольфрамовой лампой. После охлаждения отфильтровывают 3,3 *г* сукцинимида, упаривают маточный р-р и получают **IV**. 4 *г* **VIa**, 2,3 *г* **VII**, 3 *мл* C_5H_5N и 10 *мл* ксилола нагревают 3 часа при ~100°. После охлаждения отфильтровывают 3,3 *г* **VIa**, добавляют к маточному р-ру 80 *мл* воды, подкисляют конц. HCl и извлекают эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, упаривают, остаток кипятят с водой и упаривают водн. р-р. Полученный осадок (0,45 *г*) нагревают 2 часа с 1 *г* Zn-пыли в смеси 1 *мл* воды с 4 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают в вакууме, остаток извлекают эфиром, упаривают и дробной кристаллизацией из воды получают 0,185 *г* **VIIIa**. 3,5 *г* **VIв**, 1,8 *г* **VII** и 4,5 *мл* C_5H_5N нагревают 3 часа при ~100°, добавляют 25 *мл* воды, подкисляют конц. HCl и извлекают эфиром. Эфирный р-р промывают водой, упаривают, растворяют остаток в воде и испаряют водн. р-р при ~20°, получая 2,3 *г* 3,4,5-триметоксифталевой к-ты. Маточный р-р упаривают, полученный осадок (1 *г*) растворяют в р-ре 2 *г* NaOH в 150 *мл* воды, добавляют амальгаму Na (из 0,65 *г* Na и 30 *г* Hg), оставляют на 24 часа при ~20°, добавляют 50 *мл* воды и нагревают 8 час. при ~100°. Водн. слой подкисляют конц. HCl, упаривают до объема 50 *мл*, извлекают эфиром и получают 0,15 *г* **VIIIв**. Из 4 *г* **VIб**, 2,3 *г* **VII** и 5 *мл* C_5H_5N аналогично получают 0,23 *г* **VIIIб** и 2,67 *г* 3,4-диметоксифталевой к-ты. К суспензии 3,7 *г* **VI** в 500 *мл* эфира прибавляют по каплям при охлаждении льдом реактив Гриньяра (из 9,5 *г* CH_3J и 1,7 *г* Mg), перемешивают 1 час, кипятят 1 час, подкисляют 2 н. H_2SO_4, извлекают эфиром и получают 0,16 *г* **VIIIa**, т. пл. 108—110° (из воды). К реактиву Гриньяра (из 5,5 *г* CH_3J и 0,8 *г* Mg) прибавляют по каплям р-р 2 *г* 6-метил-3,4,5-триметокси-2-формилбензойной к-ты, т. пл. 109—113° (**IX**), в 320 *мл* эфира и обычной обработкой получают из эфирного р-ра 0,2 *г* **IX**, а после упаривания выделяют 0,76 *г* 3,7-диметил-4,5,6-триметоксифталида, т. пл. 80—81,5° (из водн. сп.). Аналогично из 1,5 *г* **Vб**, 3 *г* CH_3J, 0,5 *г* Mg и 500 *мл* эфира получают 0,8 *г* **VIIIв**, т. пл. 103,5—104,5° (из воды).

А. Белоцветов

9Ж100. **Изучение реакции Розенмунда — Брауна. I.** Akanuma Kaneo, Amamiya Hiroko, Hayashi Toshio, Watanabe Kenichi, Hata Kazuo. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», **1960, 81**, № 2, 333—335, A22—A23 (японск.; рез. англ.).—Реакция Розенмунда — Брауна рекомендована как общий метод синтеза ароматич. нитрилов, более удобный, чем р-ция Зандмейера. Р-ция ускоряется при наличии в ароматич. кольце нитрогрупп и затрудняется при наличии оксигрупп. В оптимальных условиях смесь 0,11 моля *п*-броманизола, 0,12 моля $Cu_2(CN)_2$ и 7 *мл* пиридина нагревают 8 час. при 195—210°, затем при 100° добавляют 50 *мл* NH_4OH (1 : 1), хорошо растирают, затем смешивают с 50 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* эфира, на другой день из органич. слоя выделяют *п*-метоксибензонитрил, выход 58%, т. кип. 129—139°/27—30 *мм*, т. пл. 58,5—59,5°. Аналогично получают [даны бромпроизводное, его кол-во в *г*, кол-ва в *г* $Cu_2(CN)_2$ и пиридина, т-ра р-ции в °C и время р-ции в час., выход конечного нитрила в %): бромбензол, 20, 12, 15, 140—155, 9, 85; *п*-дибромбензол, 20, 16,2, 14, 190—210, 3,5, 50; *п*-нитробромбензол, 20, 9,9, 20, 140—155, 9, 80; *п*-броманилин, 10, 5,8, 10, 160—200, 5, 72; *п*-бромфенол, 10, 5,7, 15, 150—175, 9, следы; *п*-бромбензойная к-ты, 10, 5, 10, 140—155, 8, 82; *о*-бромнитробензол, 10, 5, 10, 140—155, 2, 91; *о*-броманилин, 15, 8,6, 15, 145—155, 9, 83; *о*-бромацетофенон, 25, 12,5, 75, 120, 1,5, 70; броммезитилен, 20, 9,9, 10, 165—175, 8, 80.

Л. Яновская

9Ж101. **Промежуточные вещества при бромировании этилового эфира *п-трет*-бутил-β-циан-α-оксикоричной кислоты.** Skinner Glenn S., Hartranft George R. The bromination of ethyl-*p-t*-butyl-β-cyano α-hydroxycinnamate intermediates. «J. Organ. Chem.», **1960, 25**, № 9, 1487—1491 (англ.).—При бромировании *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4C(CN){=}C(OH)COOC_2H_5$ (**I**) в безводн. среде выделены *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4CBr(CBr{=}NH)COCOOC_2H_5$ (**II**) и имид *п-трет*-бутилфенилбромщавелевоуксусной к-ты (**III**). При действии воды или спирта **II** дал α-(*п-трет*-бутилфенил)-α′-оксималеинимид (**IV**). При р-ции **II** с водно-спирт. KOH образовался *п-трет*-бутилфенилацетамид (**V**), а при действии водн. р-ра KOH как **II**, так и **III** дали *п-трет*-бутилфенилминдальную к-ту (**VI**). Взаимодействие **II** или **III** с сухим толуолом привело к образованию **IV** и бромистого бензила (**VII**). Даже с сухим C_6H_6 **II** дал **IV**. При взаимодействии **II** с циклогексеном (**VIII**) образовались α-R-α′-R′-малеинимид [R = *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4CH(CONH_2)C(OH)(COOC_2H_5)O$, R′ = *п-трет*-$C_6H_4$] (**IX**) и 1,2-дибромциклогексан (**X**). **IX** при щел. гидролизе дал *п-трет*-бутилфенилуксусную к-ту (**XI**), при действии 30%-ной H_2SO_4 — **IV** и *п-трет*-бутилфенилпировиноградную к-ту (**XII**), а при действии HCl в спирте — **IV** и (*п-трет*-бутилфенил)-этоксималеинимид (**XIII**). Кроме того, **XIII** синтезирован из *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4C(CN){=}C(OC_2H_5)COOC_2H_5$ (**XIV**). **XIV** в отличие от **I** не бромировался в тех же условиях. Рассмотрены возможный механизм бромирования и доказательства строения полученных в-в. К р-ру 0,066 моля **I** в 45 *мл* сухого CCl_4 прибавили 4,5 *мл* сухого Br_2, через 24 часа кирпично-красный **II** отделили, быстро промыли CCl_4 и тотчас же поместили в вакуум-эксикатор над KOH и P_2O_5; т. пл. **II** 156,5—157,5° (разл.). При растирании с водой или перекристаллизации из спирта образовался **IV**, т. пл. 249—250°. В другом опыте исходя из р-ра 19 *г* **I** в CCl_4 после отделения **II** оставлен на 4 месяца, выпавший осадок отделен и хроматографирован на SiO_2; получено 1,8 *г* **IV** и 2,8 *г* **III**, т. пл. 163—165°. Последний немедленно выделял J_2 из р-ра NaJ в ацетоне. Кроме того, **III** образовался с плохим выходом при стоянии **II** с CCl_4 и Br_2 (3 месяца). К кипящей смеси 20 *мл* спирта и 3 *мл* 40%-ного р-ра KOH прибавили 5,8 ммоля **II** и нагревание продолжали 28 час., причем добавили 9 *мл* воды и 4—5 кусочков KOH, выпало 0,9 *г* оксалата K, из фильтрата выделили **V**, т. пл. 125,5—127° (из бзл.-лигр.). К горячему р-ру 1,7 *г* KOH в 20 *мл* воды прибавили 3,5 ммоля **II** и смесь кипятили 2 часа, добавили 6,5 *мл* спирта и нагревание продолжали 36 час., после обработки эфиром из водн. р-ра выделили 0,025 *г* **VI**, т. пл. 149—150° (из бзл.). Смесь 0,7 *г* **III**, 10 *мл* воды и 1 *г* KOH кипятили 6,5 часа, из фильтрата выдели

0,16 *г* **VI.** После стояния (5 месяцев) смеси 0,5 *г* **II** и 5 *мл* сухого толуола из осадка выделили 0,22 *г* **IV** и 0,02 *г* NH_4Br, а из р-ра — 0,1 *г* **VII**, идентифицированного превращением в бензил-β-нафтиловый эфир, т. пл. 100—101°. В результате нагревания (13 час., 95—100°) 0,52 *г* **III** и 4 *мл* сухого толуола образовалось 97% **IV** и 0,25 *г* **VII.** К **II**, полученному из 0,033 моля **I** (6 час.), прибавили 13 *мл* CCl_4 и 5 *мл* **VIII**, свежеперегнанного над Na в токе N_2, через 45 мин. выделился **IX**, выход 1,1 *г*, т. пл. 220—222° (разл.; из сп.). Из маточного р-ра в CCl_4 после прибавления 1 *мл* воды получено еще 0,7 *г* **IX**, а также 2 *г* **X**, т. кип. 50,5—52°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5507. Смесь 0,5 *г* **IX**, 1 *г* KOH, 10 *мл* воды и 5 *мл* спирта кипятили 21 час., р-р упарили наполовину, подкислили и получили 0,33 *г* **XI**, т. пл. 79—80° (из петр. эф.). В фильтрате обнаружена $(COOH)_2$. Смесь 1 *г* **IX** и 25 *мл* 30%-ной H_2SO_4 кипятили 48 час., осадок нагревали со смесью лигроина и C_6H_6 (20 : 1), причем не растворился **IV**, выход 0,46 *г*; из фильтрата выделили **XII**, выход 0,06 *г*, т. пл. 164—165° (из бзл.). При окислении H_2O_2 **XII** дала **XI**, выход 82%. При такой же обработке 0,5 *г* **IV** получили 0,046 *г* **XII.** Через смесь 0,19 моля **IX**, 30 *мл* спирта и 0,05 *мл* HCl (*d* 1,18) пропускали 1 час HCl-газ, после выдержки (3 часа, кипячение и 16 час., 20°) р-р упарили и осадок промыли C_6H_6, не растворилось 0,5 *г* **IV**; из бензольного р-ра выделили 0,08 *г* **XIII**, т. пл. 133—134° (из лигр.). К р-ру 16 *г* **I** в 50 *мл* эфира при 0° медленно прибавили р-р 3,28 *г* диазоэтана в 150 *мл* эфира, через 16 час. (20°) получили **XIV**, выход 14,3 *г*, т. кип. 153—153,5°/0,1 *мм*, т. пл. 41—43°, $n^{25}D$ 1,5315, d_4^{24} 1,0389. В смесь 10 *мл* спирта и 0,26 *мл* воды пропускали HCl-газ 35 мин., прибавили р-р 4,3 *г* **XIV** в 8 *мл* спирта и пропускали газ еще 1 час, через 16 час. (20°) получили 2,8 *г* **XIII.**

А. Берлин

9Ж102. Определение *цис-* и *транс-*форм 4,4′-дизамещенных α,α′-диметилстильбенов. Shimozama Takashi, Nagai Yoichiro. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 1, 22—23, A2 (японск.; рез. англ.).—На основании величин дипольных моментов (*D*), измеренных в C_6H_6 при 25°, придана *цис*-конфигурация *n*-R-$C_6H_4C(CH_3)=C(CH_3)C_6H_4R$-*n* (I) (даны R, т. пл. °C, *D*): Cl, 75,2, 88; Br, 82, 3,00; J, 109, 2,88; NO_2, 155, 6,88; придана *транс*-конфигурация I (даны R, т. пл. в °C, *D*): Cl, 134, 0,94; Br, 146, 0,84; J, 175, 0,64; NO_2, 217, 0,68. Выводы совпадают с заключениями, полученными на основе т-р плавления и растворимости. Для I (R = O-CH_3), т. пл. 52°, и I (R = OCH_3), т. пл. 132°, определение пространственной конфигурации оказалось невозможным, поскольку значения *D* равны соответственно 1,77 и 1,80.

Л. Яновская

9Ж103. Конфигурация α,β-дифенилэтиламина. Pratesi P., La Manna A., Vitali G. La configurazione della α,β-difeniletilamina. «Farmaco. Ed. scient.», 1960, 15, № 6, 387—395 (итал.; рез. англ.).—Полностью выясняется конфигурация энантиоморфных α,β-дифенилэтиламинов. Гидрогенолизом стереоизомерных (—)-*трео*-(I) и (—)-*эритро*-$C_6H_5CH(OCOCH_3)CH(C_6H_5)$-$NHCOCH_3$ (II) уничтожается центр асимметрии при β-C-атоме и получается один и тот же (+)-$C_6H_5CH_2$-$CH(C_6H_5)NHCOCH_3$ (III). К 4 *г* (—)-*трео*-$C_6H_5CH(OH)$-$CH(C_6H_5)NH_2$ [т. пл. 114—115°, $[\alpha]^{18}D$ —117,5° (*c* 1,2; абс. сп.)] в 30 *мл* абс. C_6H_6 по каплям прибавляют 1,8 *г* CH_3COCl, кипятят, через 20 мин. выделяют 5,37 *г* белого в-ва, его растворяют в 700 *мл* горячего спирта, эфиром выделяют 82,2% (—)-*трео*-$C_6H_5CH(OCOCH_3)$ · $CH(C_6H_5)NH_2$ · HCl (IV), т. пл. 179—180° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{18}D$ —32,1° (*c* 0,96; вода). 3 *г* IV в 150 *мл* воды подщелачивают NH_4OH, выделяется 2,4 *г* (—)-*трео*-C_6H_5 · $CH(OH)CH(C_6H_5)NHCOCH_3$ (V), т. пл. 159—160° $[\alpha]^{18}D$ —8,6° (*c* 1; сп.), $[\alpha]^{17}D$ —7,4° (*c* 1,2; тетрагидрофуран). К 0,6 *г* V в 30 *мл* абс. спирта прибавляют теоретич. кол-во HCl в абс. спирте, 150 *мл* эфира осаждают 0,5 *г* **IV.** К 1 *г* **V** в 12 *мл* CH_3COCl прибавляют 1,25 *г* PCl_5, оставляют на 4 часа при ~20°, выпаривают в вакууме, прибавляют воду со льдом, выделяют 69% **I**, т. пл. 129—131° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +24,9° (*c* 0,59; абс. сп.). Из 2,1 *г* (—)-*трео*-$C_6H_5CH(OH)CH(C_6H_5)NH_2$ действием $(CH_3CO)_2O$ по ранее известному методу (Read J. и др., J. Chem. Soc., 1929, 2305) получают 1,2 *г* **I.** К 2 *г* (—)-*эритро*-$C_6H_5CH(OH)CH(C_6H_5)NH_2$ (**VI**) [т. пл. 142—143°, $[\alpha]^{20}D$ —11,9° (*c* 0,64; сп.)] в 35 *мл* абс. C_5H_5N прибавляют 1 *г* $(CH_3CO)_2O$ аналогично известному методу (Fodor G. и др., J. Organ. Chem., 1949, 14, 338), нагревают 2 часа при 45°, отгоняют летучие в-ва в вакууме, выделяют 79% (—)-*эритро*-$C_6H_5CH(OH)CH(C_6H_5)NHCOCH_3$ (VII), т. пл. 208—210° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ —12,3° (*c* 0,87; абс. сп.). Аналогично синтезируют (+)-*эритро*-$C_6H_5CH(OH)CH(C_6H_5)NHCOCH_3$, т. пл. 209—210°, $[\alpha]^{20}D$ +11,8° (*c* 0,75; абс. сп.). К 1,1 *г* **VII** в 13 *мл* CH_3COCl прибавляют 1,5 *г* PCl_5, оставляют на 20 час. при —20°, выпаривают в вакууме, выделяют 39% **II**, т. пл. 231—232° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ —19,5° (*c* 0,36; сп.). 2 *г* **VI** в 12 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1,5 часа, получают 61% **II.** 1 *г* **I** в 30 *мл* абс. спирта гидрируют в присутствии 0,6 *г* 5%-ного Pd/Al_2O_3 при 4 *ат* и ~20° 3 часа, из фильтрата выделяют 43,5% **III**, т. пл. 164—165° (из бзл., сп. и лигр.), $[\alpha]^{20}D$ +13,8° (*c* 0,72; сп.). 1 *г* **II** в 200 *мл* абс. спирта гидрируют над 0,6 *г* 5%-ного Pd/Al_2O_3 при 4 *ат* и 40° аналогично предыдущему, получают 68,3% **III.** Приведены кривые ИК-спектров **III—V** и **VII.**

В. Скородумов

9Ж104. Реакции конденсации аминоспиртов с имидами. I. Конденсация N,N-диэтиламиноэтанола с различными имидами; образование N,N-диэтилэтилендиамина. Nakajima Kazuo. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 323—327, A22 (японск.; рез. англ.).—Нагреванием N,N-диэтиламиноэтанола (I) с имидами к-т приготовлен ряд $R<(CO)_2>NCH_2CH_2N$-$(C_2H_5)_2$ (II). Гидролиз II в различных условиях дал N,N-диэтилэтилендиамин (III). Смесь 0,25 моля сукцинимида и 0,27 моля I нагревают до 360° (баня) с отгонкой, собирают фракцию с т. кип. 284°, получают II (R = CH_2CH_2) (**IIa**), выход 85%, т. кип. 141°/6 *мм*; пикрат (ПК), т. пл. 155° (из CH_3OH); хлорплатинат (ХТ), т. разл. 200°. Аналогично получают II [даны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и (или) т. пл. в °C, т. пл. в °C ПК, т. разл. в °C ХТ]: $CH(CH_3)CH_2$, 75, 132/6, 123, —; $CH(C_6H_5)CH_2$, 90, 220/6, —, 115; $CH(CH_3)CH(CH_3)$, 80, 125/6, —, —; $CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)$, 60, 265/9, 140, —; $C(CH_3)_2CH_2$, 70, 268, —, —; $C(CH_3)_2CH(CH_3)$, 75, 272, —, —, $C(CH_3)_2C(CH_3)_2$, 59, 285, 150, —; $(CH_2)_3$, 75, 284, 142, —; $CH_2C(CH_3)CH_2$, 30, 294—295, —, —; $CH_3C(CH_3)_2$-CH_2, 42, 295, (т. пл. 42°), —, 222; $CH(CH_2)_2C(CH_3)C$-$(CH_3)_2$, 50, 320, 110, —; 1,6-C_6H_4, 96, 167/6, 46, 200 (разл.), 190. 20 *г* **III** и 50 *мл* 21%-ной HCl кипятят 3 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, обрабатывают избытком измельченного NaOH, отгоняют **III**, выход 70%, т. кип. 144—146°. 20 *г* **IIa** нагревают с 24 *г* 50%-ного NaOH с отгонкой, получают после насыщения NaOH и вторичной отгонкой **III**, выход 75%, перегоняют смесь 20 *г* **IIa** и 7,5 *г* β-аминоэтанола (**IV**), получают **III**, выход 90%, N-оксиэтилсукцинимид (**V**), т. кип. 215°/6 *мм*, т. пл. 60°; при обработке **V** посредством PBr_3 получают N-β-бромэтилсукцинимид, т. кип. 150°/6 *мм*, т. пл. 61°. Аналогично вышеописанному при нагревании **II** (R = 1,6-C_6H_4) с **IV** получают **III** и N-β-оксиэтилфталимид (**VI**), т. кип. 188°/6 *мм*, т. пл. 128°; из **VI** и PBr_3 получают N-β-бромэтилфталимид, т. кип. 167°/6 *мм*, т. пл. 82—83,5°. Смесь 0,1 моля сахарина, 0,12 моля **I** и 10 *г* ацетофенона кипятят с отгонкой (аналогично получению **II**), выделяют N-диэтиламиноэтилсахарин, выход 35—40%, т. кип. 194°/6 *мм*, т. пл. 65°; ПК, т. пл. 170°; ХТ, т. разл. 222°. Кроме того, получают N,N-диэтиламиноэтиловый эфир *o*-сульфамидобензойной к-ты, выход 50%, т. пл. 276°.

Л. Яновская

9Ж105. Реакция конденсации аминоспиртов с имидами. Сообщение II. Продукты конденсации некоторых N,N-диалкиламиноэтанолов с сукцинимидом и фталимидом. Nakajima Kazuo, «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 3, 499—504, A 34 (японск.; рез. англ.).—Нагреванием N,N-диэтиламиноэтанолов $RR'NCH_2CH_2OH$ (I) с сукцинимидом получают β-диалкиламиноэтиламиды $RR'NCH_2CH_2N(COCH_2)_2$ **(II)**, а из **I** и фталимида (нагревают при 200—250° ~3 часа) получают β-диалкиламиноэтилфталимиды $RR'NCH_2CH_2N(OC)_2C_6H_4$ (III) с выходом 60—90%. Гидролиз **II** и **III** приводит к N,N-диалкилэтилендиаминам $RR'NCH_2CH_2NH_2$ (IV), выходы 50—90%. Приведены R, R′, полученный продукт (II—III), т. кип. в °C при 10, 20, 50, 100 и 760 *мм*, т. пл. в °C пикрата, т. раал. в °C хлорплатината: CH_3, CH_3, **II**, 147, 165, 189, 210, 280, 186, 220, **III** (т. пл. 103°), 170, 190, 215, 236, 309, 223, 218; CH_3, C_2H_5, **II**, 132, 157, 181, 202, 279, 118, 194, **III**, 172, 192, 217, 238, 311, 205, 195; C_2H_5, C_2H_5, **II**, 158, 176, 200, 221, 291, 155, 200, **III**, (т. пл. 46°), 184, 203, 229, 247, 320, 200, 190; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, **II**, 155, 173, 197, 218, 287, — (масло), —, **III**, 200, 220, 224, 261, 335, 147, 224; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, II (т. пл. 49), 163, 181, 206, 226, 297, — (масло), —, **III** (т. пл. 55°), 199, 215, 244, 263, 337, 175, 200; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, **II**, 223, 242, 265, 288, 357, 87, 186, **III**, 213, 232, 256, 277, 347, — (масло), 195; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, **II**, 184, 202, 226, 247, 317, — (масло), 196, **III** (т. пл. 53°), 202, 219, 241, 262, 332, — (масло), 200; *изо*-C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}, 202, 222, 246, 267, 337, — (масло), 160, **III**, 223, 242, 265, 288, 356, 153, —; $H(CH_2)_4CH(C_2H_5)CH_2$, $H(CH_2)_4CH(C_2H_5)CH_2$, **II**, 222, 248, 275, 295, 357, — (масло), 190, **III**, 249, 269, 298, 319, 365 (разл.), — (масло), —; CH_3, *цикло*-C_6H_{11}, **II**, 194, 210, 232, 253, 320, — (масло), 255, **III**, 224, 241, 266, 288, 345, 184, 202; *цикло*-C_6H_{11}, *цикло*-C_6H_{11}, II (т. пл. 100°), 241, 259, 285, 305, — (масло), — (масло), 288, **III** (т. пл. 101°), 269, 288, 318, 344 — (масло), 166, 218; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, **II** (т. пл. 94°), 257, 275, 299, 320 (разл.), — (масло), 84, 220, **III** (т. пл. 125°), —, —, —, —, —, 138—140, 220. Приведены R, R′, т. кип. **IV** в °C, т. пл. в °C пикрата, т. разл. в °C хлорплатината: CH_3, CH_3, 107, 225, —; CH_3, C_2H_5, 131, 210, 213; C_2H_5, C_2H_5, 145, 211, 230; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 184, 115; 228; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 178, — (масло), 230; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 214, 180, 235; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 210, — (масло), 217; *изо*-C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}, 235, 166, 218; $H(CH_2)_4CH(C_2H_5)CH_2$, 162/10 *мм*, 142, 216; CH_3, *цикло*-C_6H_{11}, 222, — (масло), 235; *цикло*-C_6H_{11}, *цикло*-C_6H_{11}, 304, 171, 235; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 186/7 *мм*, 174, —. Н. Швецов

9Ж106. Гидрирование органических соединений над никелевым катализатором по Урусибара. IV. Гидрирование нитрилов и оксимов с U-Ni-NH₃ и U-Ni-B. Nishimura Shigeo, Sugimori Akira, «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 314—316, A21 (японск.; рез. англ.).—В продолжение прошлой работы (см. Сообщение III, 1959, № 3, 8119) **изучено гидрирование** бензилцианида (I), бензонитрила (II), адипонитрила (III) и α-бензальоксима (IV) в присутствии никелевых катализаторов: U-Ni-NH_3 (A); катализатор приготовлен из 10 *мл* р-ра $NiCl_2$ (из 1 *г* Ni) и 10 *г* порошка U (см. РЖХим, 1956, № 11, 32037), обработан при 50—60° 100 *мл* 14%-ного NH_4OH в течение 15—20 мин., после декантации 2 раза промыт по 20 *мл* CH_3OH; 0,1 моля **I—IV** насыщена 40 *мл* H_2 при 100 *кг/см²* и 80°, катализатор U-Ni-B (Б) приготовлен, как описано ранее (см. вторую ссылку), промыт 2 × 20 *мл* CH_3OH; катализатор U-Co-B (В) приготовлен аналогично Б с использованием $CoCl_2$. Гидрирование I, II, III или IV (0,1 моля) проводилось в присутствии 1 *г* Ni- или Co-катализатора в 40 *мл* CH_3OH, получены следующие результаты (дано исходный продукт, катализатор, оптимальная т-ра р-ции в °C, конечные продукты, выход в %): **I**, Б, 92, β-фенилэтиламин (V), 79, т. кип. 90—91°/20 *мм*, *бис*-(β-фенилэтил)-амин (VI), 12, т. кип. 180°/20 *мм*; **I**, A, 82, **V**, 84, **VI**, 3; **II**, Б, 86, бензиламин (VII), 72, т. кип. 77—78°/20 *мм*, дибензиламин (VIII), 20, т. кип. 176—177°/20 *мм*; **II**, A, 88, VII, 68, VIII, 21; **III**, Б, 92, гексаметилендиамин (IX), 59, т. кип. 83—85°/13 *мм*; **III**, A, 96, **IX**, 74; III, B, 96, **IX**, 80; **IV**, Б, 90, **VII**, 35, **VIII**, 57; **IV**, A, 90, VII, 50, **VIII**, 40. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 3, 8119. Л. Яновская

9Ж107. Восстановительная димеризация в муравьиной кислоте. Heyningen Earle van, Cassady Donald R. Reductive dimerization in formic acid. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 8, 1325—1328 (англ.).—При попытке осуществить конденсацию 1,1-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-этилена **(I)** с ацетоуксусным эфиром (II) в HCOOH образовался в результате димеризации и восстановления 1,1,3,3-тетракис-(*n*-диметиламинофенил)-бутан (III). Попытки получить III другим путем, из 4,4-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-бутанона-2 (IV) с диметиланилином (V) или из продукта конденсации **IV** с диметиламинофениллитием, были неудачны. В последнем случае выделено лейкооснование кристалл-виолета (VI). Из *бис*-(*n*-диметиламинофенил)-карбинола (VII) через β,β-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-пропионовую к-ту **(VIII)**, ее этиловый эфир (IX) и 1,1,3,3-тетракис-(*n*-диметиламинофенил)-1-оксипропан (X) синтезирован 1,1,3,3-тетракис-(*n*-диметиламинофенил)-пропан (XI). В результате конденсации **V** с ацетилацетоном (XII) вместо производного пентана образовался 2,2-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-пропан **(XIII)**. Приведены соображения о механизме рассматриваемых р-ций. Смешали 0,01 моля **I**, 0,01 моля **II** и 25 *мл* 98—100%-ной HCOOH, после выдержки (12 час., 20° и 3 часа, 100°) HCOOH удалили в вакууме и получили 0,5 *г* **III**, т. пл. 149—151° (из ацетона-CH_3OH). Так же **III** образовался и в опыте без **II**. При нагревании (16 час., 100°) смеси 130 *г* **II**, 270 *г* **VII** и 7 *г* CH_3COOH образовался продукт конденсации, который омылением водно-спирт. р-ром NaOH и декарбоксилированием (15 час., 100°) превращался в **IV**, выход 74%, т. пл. 125—126° (из сп.). Конденсация **IV** с **V** в конц. HCl (24 часа, 130°) не прошла. К 0,288 *г-атома* Li в N_2 по каплям прибавили р-р 0,144 моля 4-броматиметиланилина (XIV) в 70 *мл* эфира, через несколько часов смесь разбавили эфиром до 230 *мл* и профильтровали. К 30 *мл* полученного р-ра в N_2 прибавили по каплям при 20° р-р 0,0129 моля **IV** в 300 *мл* эфира, после выдержки (16 час., 20° и 1 час, кипячение) смесь вылили в р-р NH_4Cl, к выделенному жидкому в-ву прибавили 0,025 моля **V** и 0,065 моля конц. HCl и смесь нагревали 18 час. при 150°; после нейтр-ции, извлечения $CHCl_3$, отгонки р-рителя и удаления избытка **V** с водяным паром выделился **VI**, т. пл. 172—173° (из CH_3OH). Смесь 0,06 моля **VII** и 0,06 моля малоновой к-ты нагревали 0,5 часа при 100°, через 16 час. (20°) прибавили 50 *мл* спирта и массу нагревали еще 1,5 часа, выделено 69% неочищ. производного малоновой к-ты, которое декарбоксилировано нагреванием (3 часа, 105°) с 100 *мл* 30%-ной H_2SO_4; после нейтр-ции р-ром NH_3 до pH 7 получили **VIII**, выход 40%, т. пл. 228—230° (из сп.); **IX**, т. пл. 85—87° (из водн. сп.). К профильтрованному в N_2 р-ру, приготовленному из 0,0403 моля **XIV** в 20 *мл* эфира и 0,0806 *г-атома* Li, прибавили р-р 0,0156 моля **IX** в 100 *мл* эфира, через 2 часа смесь вылили в р-р NH_4Cl и получили **X**, выход 51%, т. пл. 187—187,5° (из ацетона). При гидрировании 3,73 ммоля **X** в 150 *мл* абс. спирта в присутствии 1 *г* 5%-ного Pd/C (2 часа, 40—50°, 2,5 *ат* H_2) образовался **XI** с плохим выходом, т. пл. 180—181° (из сп.). Смесь 0,4 моля **V**, 0,1 моля **XII** и 33,4 *мл* конц. HCl нагревали 6 час. при 150°, после нейтр-ции $NaHCO_3$, обработки эфиром и отгонки с паром избытка **V** получили **XIII**, т. пл. 82—83,5° (из водн. сп.). А. Берли[н]

9Ж108. Дегидратация α-фенилциклогексаноноксима. Wenkert Ernest, Barnett Buford F. Dehydration of α-phenylcyclohexanone oxime. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4671—4675 (англ.).— В результате пиролитич. разложения α-фенилциклогексаноксима (I) выделены 2-оксибифенил (**II**), *транс*-2-фенилциклогексиламин (III), 2-аминобифенил (**IV**), α-фенилциклогексанон (**V**), тетрагидрокарбазол (**VI**), карбазол (**VII**), нитрил ε-фенилкапроновой к-ты (VIII), $C_6H_5CH{=}CH(CH_2)_3CN$ (**IX**), ε-фенил-ε-капролактам (X), амид ε-фенилкапроновой к-ты (**XI**), *транс*-2-фенилциклогексанол (XII) и $C_6H_5CH{=}CH(CH_2)_3$-$CONH_2$ (XIII). Строение XIII доказано синтезом из δ-бензоилвалериановой к-ты (**XIV**) через амид ε-фенил-ε-хлоркапроновой к-ты (XV), а строение **X** доказано получением его из I при действии *n*-толуолсульфохлорида (XVI). Кроме того, **X** превращен в **XIII.** При нагревании **VI** с NH_2OH в C_6H_6 (24 часа, 270°) дегидрирование не шло, а при действии на **VI** циклогексаноноксима (**XVII**) образовался **VII.** Из 2-нитробифенила (XVIII) получен 2-гидроксиламинобифенил (XIX), при пиролизе которого получены **IV**, 2,2′-азобифенил (XX) и 2,2′-азоксибифенил (**XXI**). Аналогичные результаты получены из **XIX** при действии к-т или **XVI.** При нагревании 3,5-динитробензоата **I** (**XXII**) с $(C_2H_5)_3N$ в пиридине образовался **VI.** Р-р 10 *г* I (т. пл. 173—174°) в 30 *мл* C_6H_6 нагревали 24 часа при 270° и промывали 10%-ными р-рами NaOH и HCl; после подкисления щел. р-ра, обработки продукта C_6H_5COCl в пиридине и хроматографирования на Al_2O_3 выделено 700 *мг* бензоата **II**, т. пл. 73—76° (из петр. эф.); из кислого р-ра после подщелачивания, **бензоилирования** и хроматографирования получено 620 *мг* N-бензоил-III, т. пл. 179—182°, и 600 *мг* N-бензоил-**IV,** т. пл. 83—86°; бензольные р-ры от 5 таких же опытов подвергнуты многократному хроматографированию на Al_2O_3, причем выделены (приведены в-во, выход в *г*, т. пл. в °С): **V**, 12,49, 56—58; **VI**, 1,25, 116—118 (из петр. эф.); VII, 7,39, 238—240 (из бзл.-C_6H_{12}); **VIII**, 1,3, —; **IX**, 2,7 (по продуктам их гидролиза), —; **X**, 1, 2, 136—138 (из водн. сп.); **XI**, 1,2, 94—96 (из C_6H_{12}); **XII**, 4,1, 120—121 (из водн .сп.); **XIII**, 2,4, 106—107 (из C_6H_{12}). К р-ру 4 *г* XIV в 5%-ном р-ре Na_2CO_3 понемногу прибавляли 2 *г* $NaBH_4$ и смесь перемешивали 2 часа, после подкисления, извлечения эфиром и отгонки р-рителя остаток кипятили 30 мин. с 20 *мл* $SOCl_2$, р-р вылили при 0° в 75 *мл* р-ра NH_3 и получили XV, т. пл. 90—92° (из водн сп.). Полученный XV с 10 *мл* коллидина кипятили 1 час и вылили в воду, после подкисления 10%-ной HCl и извлечения эфиром выделили 1,6 *г* **XIII.** К р-ру 9,5 *г* **I** в 25 *мл* безводн. пиридина при 0—5° прибавили 16,5 *г* **XVI** и р-р постепенно нагревали до 20° за 12 час, смесь вылили в 400 *мл* воды, подкислили, оставили на 2 часа и получили 12,3 *г* X, т. пл. 139—141°. Смесь 5 *г* X и 50 *мл* 20%-ной HCl кипятили 2 часа, после чего при 0—5° медленно прибавили р-р 5 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, при 20° диазораствор насыщали NaCl и обрабатывали эфиром, после удаления р-рителя остаток кипятили 2 часа с 20 *мл* $SOCl_2$ и вылили в 100 *мл* конц. р-ра NH_3, в результате обработки продукта р-ции петр. эфиром получили **XIII.** В результате нагревания (24 час., 270°) р-ра 4 *г* **VI** и 10 *г* **XVII** в 20 *мл* C_6H_6, обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделили 2,4 *г* **VII.** К р-ру 5 *г* **XVIII** в 75 *мл* спирта прибавили р-р 5 *г* NH_4Cl в 50 *мл* воды, затем 5 *г* амальгамированного Zn, смесь кипятили при перемешивании 45 мин. и добавили 50 *мл* воды, образовался XIX, выход 3,4 *г*, т. пл. 69—71° (из петр. эф.). Р-р 4 *г* XIX в 100 *мл* толуола кипятили в N_2 12 час., после обработки 10%-ной HCl, подщелачивания, обработки эфиром и ацетилирования продукта р-ции $(CH_3CO)_2O$ выделили 800 *мг* N-ацетил-IV, т. пл. 118—120° (из водн. сп.); из толуольного р-ра после **хроматографирования** на Al_2O_3 получили 120 *мг* XX, т. пл. 136—139°, и 850 *мг* **XXI**, т. пл. 160—163°. Из 5 *г* I в 20 *мл* пиридина и 7 *г* хлористого 3,5-динитробензоила (2 мин., 100°) получен **XXII**, выход 10,5 *г*, т. пл. 116—117° (из сп.). Смесь 3,7 *г* **XXII**, 4 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и 75 *мл* C_6H_6 кипятили 48 час., упарили в вакууме, остаток растворили в C_6H_6, обработали водой, 5%-ным NaOH и 10%-ной HCl и из щел. р-ра получили 1,15 *г* 3,5-динитробензойной к-ты, а при хроматографировании бензольного р-ра выделили 25 *мг* VI. А. Берлин

9Ж109. Конденсация альдегидов и кетонов. VII. Конденсация циклогексанона с 1,3-ди-(*n*-диметиламинобензаль)-циклогексаноном-2. Тиличенко М. Н. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2562—2564.— Конденсацией циклогексанона с 1,3-ди-(*n*-диметиламинобензаль)-циклогексаноном-2 (I) получен дикетон (II). Пиридиновым синтезом из II получено

$C_6H_4N(CH_3)_2$-*n* … $CHC_6H_4N(CH_3)_2$-*n* **II**

$C_6H_4N(CH_3)_2$-*n* … $CHC_6H_4N(CH_3)_2$-*n* **III**

гидроакридиновое основание (III). К 17 *г* I в 180 *мл* циклогексанона при кипении прибавляют 35 *мл* 10%-ного спирт. NaOH, кипятят 5 мин. и выделяют II, выход 78,7%, т. пл. 225—227° (из диоксана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 184—186°. Нагревают 30 мин. 14 *г* II, 42 *г* CH_3COONH_4 и 50 *мл* лед. CH_3COOH, нейтрализуют и выделяют III, выход 98%, т. пл. 236—238° (из сп.); пикрат, т. пл. 242—243° (разл.; из диоксана); трихлоргидрат, т. пл. 201—203 (из ацетона). Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 8Ж178. Т. Гладышева

9Ж110. Синтез и расщепление на оптические антиподы анилидов, полученных в катализируемых папаином реакциях между (оксиалкил)-анилинами и N-ациламинокислотами. Abernethy John Leo, Collins Brother Myron. Syntheses and resolutions involving papain-catalyzed reactions between (hydroxyalkyl) anilines and N-acylamino acids. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1558—1562 (англ.).—Изучалась возможность стереоспецифич. образования оптически-активных анилидов при взаимодействии *м*-(1-оксиэтил)-анилина (I), *м*-аминобензилового спирта (II) или *n*-(2-оксиэтил)-анилина (III) с N-ациламинокислотами общей ф-лы RCH(NHCOR′)COOH [**IVa—д**, где **а** R = H, R′ = C_6H_5; **б** (DL-форма) R = CH_3, R′ = OCH_2-C_6H_5; **в** (L-форма) R = CH_3, R′ = $OCH_2C_6H_5$; **г** (DL-форма) R = CH_3, R′ = C_6H_5; **д** (L-форма) R = CH_3, R′ = C_6H_5] в присутствии папаина (V). Положительный результат получен при р-ции **II с IVб или IVв** и при р-ции **III** с **IVб, IVв** или **IVг.** Не прошла р-ция между **II** и **IVг** или **IVд,** а также между **III** и **IVд.** Хорошие выходы получены при взаимодействии **I, II** и **III** с **IVa,** но в первом случае не произошло стереоспецифич. расщепления за счет остатка **I.** Получены анилиды общей ф-лы $RCH(NHCOR')CONHC_6H_4R''$ [**VIa—е**, где **а** R = H, R′ = C_6H_5, R″ = *м*-(CH_3CHOH); **б** R = H, R′ = C_6H_5, R″ = *м*-CH_2OH; **в** (L-форма) R = CH_3, R′ = $OCH_2C_6H_5$, R″ = *м*-CH_2OH; **г** R = H, R′ = C_6H_5, R″ = *n*-CH_2CH_2OH; **д** (L-форма) R = CH_3, R′ = $OCH_2C_6H_5$, R″ = *n*-CH_2CH_2OH; **е** (L-форма) R = CH_3, R′ = C_6H_5, R″ = *n*-CH_2CH_2OH]. Исследовалась скорость образования анилидов. Лучшие выходы получены при pH ~4,7. Приведены соображения о механизме р-ции. Описано получение **I.** К 10 *г* $LiAlH_4$ за 2 часа прибавили взвесь 13,52 *г* растертого *м*-аминоацетофенона в 500 *мл* эфира и перемешивание продолжали еще 2 часа, после выдержки (16 час., 20°) осторожно прибавили 100 *мл* воды и 250 *мл* 15%-ного NaOH, получили **I**, выход 81%, т .пл. 70—71°. В 125 *мл* буферного р-ра растворили 0,02 моля **II** или **III**, 0,02 моля **IVa, IVб** или **IVг** (или 0,01 моля **IVв**), 0,5 *г*

хлоргидрата L-цистеина и 0,5 *г* активированного **V**, р-р выдерживался при 40°, через определенные промежутки времени отфильтровывали выпавший анилид [перечислены исходные амин, ациламинокислота, полученный анилид, выход в *г* за 0—18, 18—42, 42—210 час. от начала опыта, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$ (*c* 2; пиридин)]: **II, IVa, VIб**, 0,33, 0,85, 1,52, 185—186, 0°; **II, IVб, VIв**, 1,78, 0,53, 0,32, 133,5—134, —31,3°; **II, IVв, VIв**, 1,52, 0,14, 0, 133,5—134, —33°; **III, IVa, VIг**, 1,43, 1,25, 0,79, 173—174, 0°; **III IVб, VIд**, 2,45, 0,185, 0,28, 152—153, —43,8°; **III, IVв, VIд**, 3,26, 0,03, 0,132, 155—155,5, —44,9°; **III, IVг, VIe**, 1,28, 0,62, 0,21, 189—190, —76°. В аналогичном опыте с 0,05 моля **I** и 0,05 моля **IVa** получены следующие кол-ва оптическинеактивного **VIa**: за 0—16 час. 0 *г*; за 16—24 часа 1,4 *г*; за 24—48 час. 2,8 *г*; за 48—72 часа 1,56 *г*; за 72—96 час. 0,8 *г*; за 96—120 час. 0,44 *г*; за 120—144 часа 0,21 *г*; за 144—168 час. 0,09 *г*; за 168—336 час. 0,37 *г*. А. Берлин

9Ж111. **Реакции магнезиламинов. VIII. Синтез и свойства ариламидов N-арил(алкил)- и N-арилзамещенных антраниловых кислот.** Петюнин П. А., Кожевников Ю. В. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2453—2457.—Взаимодействием *o*-$CH_3OOCC_6H_4NHR$ (I) с $R'N(MgX)_2$ (II) (X = Br или J) в эфире (I : II = 1 : 1,5) синтезированы *o*-$R'NHCOC_6H_4NHR$ (III) [приведены R, R′, выход III в %, т. пл. в °C (из сп.)]: C_6H_5, C_6H_5 (IIIa), 90,3, 118—119; C_6H_5, *o*-$CH_3C_6H_4$, 96, 119—120; CH_3, C_6H_5, 80, 125; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 59, 84—86; CH_3, *n*-$CH_3C_6H_4$, 72,2, 125—127; CH_3, $C_6H_5CH(CH_3)$ (IIIб), 81, 122—123; C_2H_5, $C_6H_5CH(CH_3)$ (IIIв), 45, 98—99; *н*-C_4H_9, $C_6H_5CH(CH_3)$ (IIIг), 57, 96—97. Р-ция I с II протекает медленнее, чем для *o*-$CH_3OOCC_6H_4NH_2$, а *o*-$CH_3OOCC_6H_4N(C_6H_5)_2$ вследствие пространственных затруднений совсем не вступает в р-цию с C_6H_5N-$(MgBr)_2$ в среде эфира, C_6H_6, C_5H_5N или диоксана. Из *o*-$CH_3OOCC_6H_4NHCOR$ и II в тех же условиях получены *o*-$R'NHCOC_6H_4NHCOR$ (IV) (приведены R, R′, выход IV в %, т. пл. в °C): H, *o*-$CH_3C_6H_4$, 62,5, 165 (из сп.); H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 48, 162 (из сп.); H, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 57, 155—156 (из сп.); CH_3, C_6H_5, 64,7, 167—168 (из сп.); CH_3, *o*-$CH_3C_6H_4$, 82, 167—168 (из ацетона-CCl_4); CH_3, *n*-$CH_3C_6H_4$, 71, 185—186 (из сп.); C_6H_5, C_6H_5, 85,4, 278 (из толуола); C_6H_5, *n*-$CH_3C_6H_4$, 91, 219—220 (из толуола); C_6H_5, *o*-$CH_3C_6H_4$, 77, 205—206 (из толуола). **IV** синтезированы также взаимодействием **II** с N-ацилантранилами. Из $C_6H_5N(CH_3)MgX$ (V) и I (R = CH_3) получен *o*-$C_6H_5N(CH_3)COC_6H_4NHCH_3$, выход 90,3%, т. пл. 68—69° (из бзн.), а из V и I (R = C_6H_5) получен *o*-$C_6H_5N(CH_3)COC_6H_4NHC_6H_5$, выход 83,3%, т. пл. 129—130° (из сп.). 37 *г* *o*-$HOOCC_6H_4NHC_6H_5$, 20 *мл* конц. H_2SO_4 и 220 *мл* CH_3OH кипятят 5 час., отгоняют CH_3OH, выливают в воду, нейтрализуют Na_2CO_3, извлекают эфиром и получают I (R = C_6H_5), выход 95,8%, т. кип. 180—181°/10 *мм*, т. пл. 59° (из бзн.). Аналогично из *o*-*н*-$C_4H_9NHC_6H_4CCCH$ получают I (R = *н*-C_4H_9), выход 84%, т. кип. 164—165°/17 *мм*, d_{20}^{20} 1,0503. К II (из 23,4 *г* C_2H_5J, 3,6 *г* Mg и 7 *г* $C_6H_5NH_2$ в 70 *мл* эфира) приливают эфирный р-р 11,35 *г* I (R = C_6H_5), кипятят 1 час, разлагают разб. HCl, отделяют эфирный слой, отгоняют с паром эфир и получают **IIIa**. К $(C_6H_5)_2NMgJ$ [из 6,24 *г* C_2H_5J, 0,96 *г* Mg и 6,76 *г* $(C_6H_5)_2NH$ в 30 *мл* эфира] приливают эфирный р-р 3,18 *г* N-ацетилантранила, кипятят 20 мин., разлагают разб. HCl и получают *o*-$(C_6H_5)_2NCOC_6H_4NHCOCH_3$, выход ~100%, т. пл. 175—176° (из сп.). **IIIб—г** обладают местноанестетич. действием, но более слабым, чем анестезин. Сообщение VII см. РЖХим, 1961, 8Ж114. А. Белоцветов

9Ж112. **Расщепление цикла у оксазолов при действии 2,4-динитрофенилгидразина.** Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Reich, Friedrich, Gotsmann Ulrich. Ringaufspaltung von Oxazolen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 2010—2015 (нем.).—При действии 2,4-динитрофенилгидразина (I) на производные оксазола (II): 4,5-дифенил-II (III), 2,4,5-триметил-II (IV), 4-фенил-5-метил-II (V), этиловый эфир 2-метилоксазолкарбоновой-4 к-ты (VI), 4-фенил-II (VII), 2-метил-4-фенил-II (VIII), 4-фенил-5-этил-II (IX), 2-метил-4-фенил-5-этил-II (X), 4-фенил-5-*н*-пропил-II (XI), 2,4-диметил-5-фенил-II (XII), 2,5-диметил-4-фенил-II (XIII), 4-метил-5-бензил-II (XIV), 2,4-диметил-5-бензил-II (XV), 2,5-диметил-4-бензил-II (XVI), 4,5-диметил-II (XVII), 2-метил-4,5-диэтил-II (XVIII), 2,4,5-триэтил-II (XIX), 4,5-диэтил-II (XX), имело место расщепление цикла. В мягких условиях из **VI, VII** и **VIII** частично образовались 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHN{=}CHCH(NHCOCH_3)COOC_2H_5$ (XXI) и моно-2,4-динитрофенилгидразон бензоилкарбинола (XXII) наряду с соответствующими озазонами. В жестких условиях получены озазоны общей ф-лы 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHN{=}CRCR'{=}NNHC_6H_3(NO_2)_2$-2,4 (**XXIIIа—и**, где **а** R = R′ = C_6H_5; **б** R = R′ = CH_3; **в** R = CH_3, R′ = C_6H_5; **г** R = R′ = H; **д** R = C_6H_5, R′ = H; **е** R = C_2H_5, R′ = C_6H_5; **ж** R = *н*-C_3H_7, R′ = C_6H_5; **з** R = CH_3, R′ = $CH_2C_6H_5$; **и** R = R = C_2H_5). Из 53 *г* бензоина, 225 *г* $HCONH_2$ и 49 *г* конц. H_2SO_4 (1 час, 100—120° и 2 часа, 150°) получен **III**, выход 61%, т. кип. 115°/0,002 *мм*, т. пл. 44°. Из 63 *г* α-бромпропиофенона, 96 *г* $HCOONH_4$, 390 *г* HCOOH и 45 *г* $(CH_3CO)_2O$ (5 час., кипячение) получен **V**, выход 51%, т. кип. 122°/11 *мм*, т. пл. 1°, $n^{20}D$ 1,5723. Из 100 *г* α-бромацетофенона и 50 *г* ацетамида (2 часа, 120—140°) получен **VIII**, выход 44%, т. кип. 116°/11 *мм*, т. пл. 42,5°. Так же получены оксазолы (перечислены в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): **IV**, 43/11, 1,4270; **XVII**, 128/760, 1,4281; **XVIII**, 76/30, 1,4423; **XIX**, 85/30, 1,4494. К р-ру 0,005 моля оксазола в 10 *мл* CH_3OH прибавляли 600 *мл* насыщ. на холоду р-ра **I** в 2 н. HCl, смесь стояла определенное время и выделившийся осадок разделяли дробной перекристаллизацией из этилацетата; получены следующие результаты (перечислены исходной оксазол, продолжительность р-ции в днях, продукт р-ции, его т. пл. в °C): **VI**, 2, **XXI**, 185—186; **VI**, 12, **XXI**, —, **XXIIIг**, 328—330; **VII**, 42, **XXII**, 234—235, **XXIIIд**, 299—300; **VIII**, 14, **XXII**, —, **XXIIIд**, —. К 400 *мл* горячего 1%-ного р-ра **I** в 2 н. HCl прибавляли 1 *г* оксазола и смесь кипятили до прекращения образования осадка; последний отделяли (выход 75—95%) и перекристаллизовывали из этилацетата (приведены исходные оксазолы, полученный озазон и его т. пл. в °C): **III, XXIIIa**, 310—311 (разл.); **IV, XVII, XXIIIб**, 330—333 (разл.); **V, XII, XIII, XXIIIв**, 259; **VI, XXIIIг**, —; **VII, VIII, XXIIIд**, —; **IX, X, XXIIIe**, 226; **XI, XXIIIж**, 244; **XIV, XV, XVI, XXIIIз**, 264; **XVIII, XIX, XX, XXIIIи**, 290—291. Кроме того, **XXIIIa** синтезирован из 2 *г* бензила и 5 *г* **I** в 400 *мл* разб. HCl (10 час., кипячение). А. Берлин

9Ж113. **Конденсация дифенилкетимина с арилгидразинами. Сообщение I. Синтез N-бензгидрильных производных арилгидразинов.** Cantarel Roger, Guenzet Jacques. Condensation de la diphénylcétimine et des arylhydrazines. I-er mémoire. Synthèse de dérivés N-benzhydrylés d'arylhydrazines. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 8-9, 1549—1551 (франц.).—При конденсации $(C_6H_5)_2C{=}NH$ (I) с $ArNHNH_2$ (IIа—б; всюду **а** Ar = C_6H_5, **б** Ar = *n*-$NO_2C_6H_4$) образуются соответственно $(C_6H_5)_2C{=}NNHAr$ (IIIa), т. пл. 137°, и **IIIб**, т. пл. 154,5°. Восстановление **IIIa** и **IIIб** H_2 в присутствии скелетного Ni приводит соответственно к $(C_6H_5)_2CHNHNHC_6H_5$ и $(C_6H_5)_2CHNHNHC_6H_4NH_2$-*n* (IV), из которых удалось выделить лишь **IV**, т. пл. 142° (разл.). При конденсации **IV** с **I** получается $(C_6H_5)_2$-$CHNHNHC_6H_4N{=}C(C_6H_5)_2$-*n* (V), т. пл. 186°, который восстанавливали до $(C_6H_5)_2CHNHNHC_6H_4NHCH(C_6H_5)_2$-*n*. Взаимодействие **I** с **IIa, IIб** или **IIIa** изучено при различных т-рах (приведены кривые зависимости выхода от времени р-ции при данной т-ре). Показано, что р-ция **I** с **IIa** или **IIб** идет с оптимальными выхо-

дами (соответственно 98 и 97%) **при 90—100° и длится** 40—60 мин. Р-ция I с IV приводит к 92% **V** при 103° через 5 часов. В. Антонов

9Ж114. Получение производных амидинмочевины и их реакции. Skowrońska-Serafin B., Urbański T. Preparation of derivatives of amidineurea and their reactions. «Tetrahedron», 1960, **10**, № 1-2, 12—25 (англ.).—Производные амидинмочевины получены двумя новыми методами: А) $RNH_2 + NCNHC(=NH)NH_2$ (I) → $RNHCONHC(=NH)NH_2$ **(II)** и Б) $RNHC(=NH)NHC(=NH)NH_2$ (III) → **II.** Обе р-ции идут в присутствии конц. HCl (к-ты); в случае применения 12%-ной к-ты по методу А вместо **II** образуется III. Получение алифатич. **II** ($R = C_6H_5CH_2$, C_4H_9) методом А не удается; по методу Б выход алифатич. II незначителен. Алифатич. **II** можно получить при сплавлении солей аминов с **I. Соли II** реагируют с $R'NH_2$ (IV), образуя $RNHCONHR'$ **(V)** и $NH_2C(=NH)$-$NH_2 \cdot HX$; V затем реагирует с **IV**, давая $R'NHCONHR'$ (VI) + RNH_2. При взаимодействии **II** с вторичными арилалифатич. аминами образуются $RNHCONR'R''$ (VII); диалкилкарбанилид типа **VI** не образуется. Метод А. К р-ру 13,8 *г* *n*-нитроанилина в 17 *мл* HCl и 11 *мл* H_2O прибавляют при 50° 8,4 *г* **I**, нагревают 30 мин., охлаждают, фильтруют, осадок промывают 22%-ной HCl и спиртом и получают 13,5 *г* хлоргидрата (ХГ) II ($R = n\text{-}NO_2C_6H_4$), выход 90%, т. пл. 280—282° (разл.; из разб. HCl); основание, т. пл. 231—232° (из сп.). Аналогично получены другие **II** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С ХГ и основания): *n*-$HOOCC_6H_4$, 82, 247—248 (сульфат; из разб. H_2SO_4), 198—200 (из воды); C_6H_5 **(IIa)**, 83, 163—164 (моногидрат; из разб. HCl), —; *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 20, —, 212—213 (из воды); *n*-BrC_6H_4, 20, 200 (из разб. HCl), 171—172 (из воды). В случае R = *o*-, *м*- и *n*-HOC_6H_4 и *n*-ClC_6H_4 получение II не удалось. Метод Б. 3 *г* ХГ **III** ($R = C_6H_5$) нагревают 1 час с 3,3 *мл* конц. HCl, после охлаждения получают ХГ II ($R = C_6H_5$), выход 65%. Аналогично получены другие II (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С хлоргидрата и основания): *n*-$NO_2C_6H_4$, 90, —, 231—232 (из сп.); *n*-$HOOCC_6H_4$, 95, >350, 198—200 (из воды); *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 60, ~220, 212—213; *n*-ClC_6H_4, 65, 206—207, 143—144; *n*-BrC_6H_4, 70, —, 171—172; *n*-$HO_3SC_6H_4$, 50, —, 267—269 (из насыщ. $NaHCO_3$); *n*-HOC_6H_4, 10, 214—215 (сульфат; из воды), —; *м*-HOC_6H_4, 14, 220—222 (сульфат; из воды), —; β-нафтил, 21, 279—281, 177—179 (из разб. сп.); $C_6H_5CH_2$, 11, 167—168 (тозилат; из воды), 142—144. Из ХГ 1-фенил-1-метилбигуанида методом Б получен ХГ 1-фенил-1-метил-3-амидинмочевины, выход 60%, т. пл. 237—238° (из 5%-ной HCl). 2,5 *г* **ХГ IIa** и 3 *г* *n*-толуидина (VIII) нагревают, после осветления охлаждают, добавляют разб. HCl, отфильтровывают **V** ($R = C_6H_5$, $R' = n\text{-}CH_3C_6H_4$) **(Va)**, выход 68%, т. пл. 231—232° (из сп.); продолжительное нагревание **IIa** и **VIII** или **Va** и **VIII** дает VI ($R' = n\text{-}CH_3C_6H_4$), **выход 79%.** Аналогично получены другие **V** и **VI** (перечисляются R,R', выход **V** в %, т. пл. **V** в °С и выход **VI** в %): C_6H_5, C_6H_5, 96, 236—237, —; C_6H_5, *o*-$CH_3C_6H_4$, 58,4, 202—203, 65; C_6H_5, *м*-$CH_3C_6H_4$, 42, 174—175, 67; C_6H_5, *н*-C_4H_9, 94, 130—131, —; C_6H_5, циклогексил, 75, 182—183, 75; C_6H_5, 2-пиридил, 50, 189—190, —; *n*-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5, 80, 218—219, 60; *n*-$NO_2C_6H_4$, *н*-C_4H_9, следы, **147—149, —;** *n*-$NO_2C_6H_4$, циклогексил, 95, 205—207, 80; *n*-$NO_2C_6H_4$, 2-пиридил, 66, 242—247, 10; *n*-$HOOCC_6H_4$, C_6H_5, 80, 300, 98; *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, C_6H_5, 90, 228—230, 60; *n*-ClC_6H_4, C_6H_5, 40, 237—238, 62; *n*-BrC_6H_7, C_6H_5, 30, 243—245, 70; β-нафтил, C_6H_5, 51, 237—238, 80; β-нафтил, циклогексил, 92, 204—205, 88; β-нафтил, *н*-C_4H_9, 98, 149—150, —; β-нафтил, 2-пиридил, 20, 247—248, —; β-нафтил, 2-пиперидил, 94, 153—154, —; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 90, 165—166, —; $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, 75, 169—170, 30; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 95, 70—71, —; *н*-C_4H_9, C_6H_5, 50, 129—130, 30. Нагревают 1,2 *г* N-метиланилина (**IX**) и нитрата **IIa,** после осветления охлаждают, добавляют разб. HCl, осадок экстрагируют бензолом, получают **VII** ($R = R' = C_6H_5$, $R'' = CH_3$), выход 65%, т. пл. 104—105° (из сп.). Аналогично получены другие **VII** (перечисляются R, R', R'', выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, C_6H_5, C_2H_5, 50, 85—86; *n*-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5, CH_3, 26, 124—125; *n*-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5, C_2H_5, 35, 77—79; *n*-ClC_6H_4, C_6H_5, C_2H_5, 30, 123—124. Из 1-фенил-1-метил-3-амидинмочевины и **IX** получен $C_6H_5N(CH_3)CON(CH_3)C_6H_5$, выход 38%, т. пл. 121—122° Приведены ИК-спектры поглощения II и изомерной ему 1-фениламидинмочевины, доказывающие различие в структурах этих соединений. В-ва II относительно малотоксичны; наибольшей противотуберкулезной активностью in vitro обладают **II** ($R = n\text{-}NO_2$-C_6H_4, *n*-ClC_6H_4 и *n*-BrC_6H_4) (1—5 *мг*%), а также β-нафтил- и *n*-нитрофенилбигуаниды. В экспериментах in vivo активность пропадает. Приведены результаты испытаний **II** и **III** in vitro по отношению к карциноме, саркоме, а также лейкоцитам морской свинки. Наибольшей противомолярийной активностью обладает **II** ($R = n\text{-}NO_2C_6H_4$). Т. Гладышева

9Ж115. О N-замещенных 3,4,5-триметоксибензоилглициндиэтиламидах. Röhnert H. Über N-substituierte 3,4,5-Trimethoxybenzoylglycindiäthylamide. «Arch. Pharmazie», 1960, **293/65**, № 6, 573—576 (нем.).—При поисках новых фармакологически активных препаратов синтезированы 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CON(R)CH_2CON(C_2H_5)_2$ (I) по схеме: $ClCH_2COCl$(II) → $ClCH_2CON(C_2H_5)_2$ (III) → $RNHCH_2CON(C_2H_5)_2$ (IV); 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2COCl$(V) + **IV** → **I.** К 97 *г* $NH(C_2H_5)_2$ в 200 *мл* C_6H_6 при <30° медленно прибавляют 75 *г* **II** в 200 *мл* C_6H_6, из фильтрата выделяют 63% **III, т. кип. 113—115°/12 *мм.*** 27 *г* III в 200 *мл* конц. NH_4OH оставляют на 2 дня, выпаривают в вакууме, остаток растворяют в спирте, очищают углем, из фильтрата выделяют 43% хлоргидрата (ХГ) **IV** (R = H; **IVa** основание), т. пл. 115° (из сп.-этилацетата). 98 *г* **II** в 400 *мл* конц. NH_4OH оставляют на 24 часа, порциями прибавляют 33 *г* твердого NaOH, выпаривают досуха, эфиром извлекают 75% **IVa.** Аналогично, применяя вместо NH_4OH моноалкиламины, синтезируют **IV** с выходом 70—80%. К 16,6 *г* ХГ **IVa,** в 150 *мл* 8%-ного $NaHCO_3$ одновременно по каплям прибавляют 23 *г* **V** в 300 мл C_6H_6 и 150 *мл* 8%-ного $NaHCO_3$, размешивают 2 часа, из органич. слоя выделяют 80% **I** (R = H), т. пл. 132—133° (из этилацетата). К 24 *г* **IV** ($R = CH_3$, в 150 *мл* C_6H_6 при охлаждении водой за 15 мин. прибавляют 34, 5 *г* **V** в 150 *мл* C_6H_6, размешивают 2 часа с 300 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$, из органич. слоя выделяют 59% **I** ($R = CH_3$), т. пл. 94—95° (из CCl_4-эф.). Аналогично или с небольшими изменениями синтезируют **I** (приводятся R, выход в %, т. пл. в °С): C_2H_5, 48, 94—95 (из CCl_4-эф.); $CH_2CH_2N(C_2H_5)$, 38 (в толуоле, без р-ра $NaHCO_3$), —[ХГ, т. пл. 141—143° (из ацетона)]; C_4H_9, 65, 79 (из CCl_4-эф.); циклогексил, 54, 125. В. Скородумов

9Ж116. Строение однокислотных катионов 4-аминоазобензола и его производных. Lewis C. E. Structures of the monoacid cations of 4-aminoazobenzene and its derivatives. «Tterahedron», 1960, **10**, № 3-4, 129—134 (англ.).—Обзор. Библ. 34 назв.

9Ж117. Мускаруфин. Часть III. Действие диазотированной антраниловой кислоты на гидрохиноны. Edwards R. L., Lewis D. G. Muscarufin. Part III. The action of diazotised anthranilic acid on quinols. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2833—2836 (англ.).—Описано взаимодействие диазотированной антраниловой к-ты (I) с гидрохиноном (II), хлор-II (III), 2,5-дихлор-II (IV) и 2-(4-карбоксибутадиен-1,3-ил)-5-хлор-II (V). Метод А. 27,4 *г* **I** диазотируют обычным методом, добавляют сначала CH_3COONa до щел. р-ции, а затем при 5° р-р 22 *г* **II** в 300 *мл* воды, через 90 мин. фильтруют, оставляют на ~16 час., вновь фильтруют, подкисляют HCl и получают ди-(карбоксифенилазо)-2'5'-диоксибифенилкарбоновую-2 к-ту **(VI)** (положение азогрупп

не установлено), выход 0,8 *г*, т. пл. 244° (из сп.-CH_3COOH). Метод Б. Р-р *о*-$HOOCC_6H_4N_2Cl$ (из 27,4 *г* I) добавляют за 4 часа к р-ру 22 *г* II в 300 *мл* воды, содержащему 50 *г* $NaHCO_3$, подкисляют разб. H_2SO_4 и осадок экстрагируют последовательно 100 *мл* спирта и 100 *мл* CH_3COOH. Из спирт. экстракта получают лактон 2-*о*-карбоксифенил-II (VII), выход 6,5 *г*, т. пл. 225° (из сп.); ацетат (АЦ), т. пл. 138°. Из уксуснокислого экстракта получают дилактон 2,5-ди-*о*-карбоксифенил-II, выход 1,6 *г*, т. пл. ~400°. По методу А получают из 14,5 *г* III лактон 2-о-карбоксифенил-5-хлор-II (VIII), выход 0,8 *г*, т. пл. 242° (из сп.), АЦ, т. п. 193° (из сп.), дилактон 2,5-ди-*о*-карбоксифенил-3,6-диоксибензохинона-1,4 (IX), выход 0,4 г, т. пл.>400° (из анизола), и 0,14 *г* VI; из 5,3 *г* IV получают лактон 2-*о*-карбоксифенил-3,6-дихлор-II (X), выход 0,6 *г*, т. пл. 279°, и IX, выход 0,5 *г*. По методу Б из 14,5 *г* III получают 6,2 *г* VIII и дилактон 2,3-ди-*о*-карбоксифенил-6-хлор-II, выход 0,8 *г*, т. пл. 400° (из сп.); из 8,9 *г* IV получают 2,5-ди-*о*-карбоксифенил-3,6-дихлорбензохинон-1,4, выход 0,4 *г*, т. пл.>400° (из сп.), и 2,6 *г* X. Продукт р-ции 1,2 *г* V с 1,5 *г* I экстрагируют $CHCl_3$, растворяют в 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 1 мин. при 40°, выливают в воду и экстрагируют 25 *мл* C_6H_6 лактон ди-(*о*-карбоксифенил)-ацетокси-II (строение не установлено), выход 10,5 *г*, т. пл. 238° (разл.; из бзл.). Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 16,65615 К. Бутин

9Ж118. Синтез меркаптофенолов и их гомологов. Hotelling E. B., Windgassen R. J., Previc E. P., Neuworth M. B. Synthesis of mercaptophenols and alkyl derivatives. «J. Organ. Chem.», 1959, **24**, № 10, 1598—1600 (англ.).—Действием S_2Cl_2 на фенолы с последующим гидрированием полученной смеси моно-, ди- и полисульфидов фенолов синтезированы меркаптофенолы (I) с целью их испытания в качестве ингибиторов полимеризации. Для C_6H_5OH (II) замещение серой происходит лишь в пара-, но не в орто-положение к OH-группе. На этом основании и по данным ИК-спектра в-ву, полученному из *о*-крезола (III), приписано строение 2-метил-4-меркаптофенола (IV). Приведены исходный фенол, полученный I, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C: II, 4-HSC_6H_4OH, 19, 149—150/25, 32—35; III, IV, 28, —, 39—42; 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3OH$ (V), 2,6-$(CH_3)_2$-4-HSC_6H_2OH (Ia), 49, 137—138/10, 85—87; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3OH$, 2,4-$(CH_3)_2$-6-HSC_6H_2OH (Iб). 48, 99—100/6,5, 37—39; 2-CH_3-6-$(CH_3)_3CC_6H_3OH$ (VI), 2-CH_3-6-$(CH_3)_3C$-4-HSC_6H_2OH (Iв), 42, 134—135/5, —; 2-CH_3-4-$(CH_3)_3CC_6H_3OH$ (VII), 2-CH_3-4-$(CH_3)_3C$-6-HSC_6H_2OH (Iг), 40, 124—125/5, —; 4-CH_3-2-$(CH_3)_3CC_6H_3OH$ (VIII), 4-CH_3-2-$(CH_3)_3C$-6-HSC_6H_2OH (Iд), 41, 118—118,5/5,5, 40—42; 2-*трет*-$C_5H_{11}C_6H_4OH$, 2-*трет*-C_5H_{11}-4-HSC_6H_3OH, 40, 140—141/5, —; 2,6-(*изо*-$C_3H_7)_2C_6H_3OH$, 2,6-(*изо*-$C_3H_7)_2$-4-HSC_6H_2OH, 30, 82—90/0,2, —; 2,6-(*трет*-$C_4H_9)_2C_6H_3OH$, 2,6-(*трет*-$C_4H_9)_2$-4-HSC_6H_2OH, 31, 85—97/0,2, 65—69. I охарактеризованы получением $HOOCCH_2SArOCH_2COOH$ (IX) из динатриевой соли I и $BrCH_2COOH$ [приведены исходный I и т. пл. IX]в°C (разл.)]: Ia, 171—172; Iб, 132; Iв, 118—120; Iд, 140—141. I охарактеризован также получением из I $HOOCCH_2CH_2SArOH$ (X) (РЖХим, 1958, № 10, 32440) (приведены исходный I и т. пл. в °C X): Ia, 106—108; Iб, 78—80; из I получен также 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SArOH$ (Bost R. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 1985) (приведены те же показатели): Ia, 191—193; Iб, 154—156; Iг, 185—186. Взаимодействием III с *изо*-C_4H_8 в присутствии H_2SO_4 с последующей фракционной перегонкой получают VI, т. кип. 118°/20 *мм*, и VII, т. кип. 132°/20 *мм*. Аналогично из *п*-крезола получают VIII, т. кип. 125—126°/20 *мм*, т. пл. 51°. К 1 молю V и 1 *г* S в 500 *мл* CCl_4 прибавляют по каплям р-р 0,55 моля S_2Cl_2 в 200 *мл* CCl_4 в токе N_2 при <30° (~1 час), кипятят 30 мин. и отгоняют CCl_4 в вакууме. Остаток растворяют в толуоле, гидрируют над MoS_2 (10 % по весу) на Al_2O_3 при начальном давл. 115 *ат* и 140° до прекращения поглощения H_2 и фракционной перегонкой получают V (~15%), Ia и 4-Cl-2,6-$(CH_3)_2C_6H_2OH$ (5%). Т-ры плавления исправлены.

А. Белоцветов

9Ж119. Исследования в области этиленовых препаратов. Сообщение IXI. Стереохимия диенового синтеза с этиленсульфоксидами. Сообщение II. 2-фенилсульфинилакриловые кислоты. Albera Diana, Bonincontro Maria, Montanari Fernando. Ricerche sulla Etilenazione. Nota XIX. Stereochimica delle sintesi dieniche con solfossidi etilenici. Nota II. Acidi-2-fenilsolfinil-acrilici. «Gazz. chim. ital.», 1960, **90**, № 5-6, 709—730 (итал.).—*Транс*-2-фенилсульфинилакриловая к-та (I) легко реагирует с циклопентадиеном (II), образуя 3,6-метано-4-фенилсульфинил - 5 - карбоксициклогексены-I (III): *экзо-син* (IIIa), *экзо-анти* (IIIб), *эндо-син* (IIIв) и *эндо-анти* (IIIг). Разделение *экзо*- и *эндо*-изомеров осуществляют путем обработки $J_2 + NaHCO_3$, причем IIIa и IIIб образуют соответствующие йодлактоны (IVa, б), в то время как IIIв и IIIг, где карбоксил находится в положении *экзо*, дают йодгидрины (Vв, г). При мягком восстановлении IVa, б дают исходные IIIa, б. Более жесткое восстановление IVa, б приводит к 3,6-метано-4-экзофенилмеркапто-5-эндокарбоксициклогексену-1 (VI). Восстановление IVa, б при помощи HJ дает йодлактон VI (VII), а при окислении IVa, б превращаются в йодлактон 3,6-метано-4 - экзофенилсульфонил-5-эндокарбоксициклогексена-1 (VIII; IX к-та). Эти факты указывают на то, что IVa и IVб отличаются только конформацией при SO. Окисление IIIa, IIIб и VI приводит к IX. Изомерные Vв и Vг также отличаются только конформацией при группе SO, вследствие чего при восстановлении дают одни и те же в-ва. Восстановление Vв, г при помощи Zn/Cu приводит к смеси 3,6-метано-1(или 2)-окси-4-эндофенилмеркапто-5-экзокарбоксициклогексана (X) и 3,6-метано-4-эндофенилмеркапто-5-экзокарбоксициклогексена-1 (XI). Последний карбоцикл окислен в 3,6-метано-4-эндофенилсульфонил-5-экзокарбоксициклогексен-1 (XII). Получаемая при конденсации смесь IIIa—г подвергается лактонизации под действием конц. H_2SO_4; при этом IIIв—г дают растворимые в воде эфиры серной к-ты, а IIIa, б превращаются в лактоны (XIIIa, б), отличающиеся конформацией при группе SO. Восстановление XIIIa, б приводит к лактону VI (XIV), а окисление дает лактон IX (XV). Конденсация II с *цис*-I также дает всевозможные изомеры III с *цис*-расположением заместителей — *экзо-син* (IIIд), *экзо-анти* (IIIe), *эндо-син* (IIIж) и *эндо-анти* (IIIз), причем основным продуктом р-ции является IIIз. Как IIIж, так и IIIз дают соответствующие йодлактоны (IVж и IVз) наряду с йодгидрином (XVI) и оксилактоном (XVII). При восстановлении IVж, з получены 3,6-метано-4-эндофенилмеркапто-5-эндокарбоксициклогексен-1 (XVIII) и IIIж. В-во XVI может быть получено из IVз; действие $NaHCO_3$ на XVI приводит к XVII, а окисление XVI дает йодлактон 3,6-метано-4-эндофенилсульфонил-5 - эндокарбоксициклогексена-1 (XIX). При действии конц. H_2SO_4 на IIIж и IIIз получаются соответствующие лактоны (XIIIж и XIIIз). Для установления наличия IIIд и IIIe производят окисление реакционной смеси в сульфоны, причем IIIж и IIIз дают сульфон, который отделяется после лактонизации, а IIIд и IIIe образуют 3,6-метано-4-экзофенилсульфонил- 5 - экзокарбоксициклогексен-1

(XX). 27 *г* *транс*-2-фенилмеркаптоакриловой к-ты (XXI) натревают 2 часа с 2 *экв* CH_3CO_3H и получают *транс*-I, выход 78%, т. пл. 134—135° (из ксилола). Р-р 21 *г* транс-I и 21 *г* II в 450 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, охлаждают, отфильтровывают 20,1 *г* в-ва с т. пл. 164—176° (фракция А), бензольный р-р извлекают 5%-ным Na_2CO_3, подкисляют и получают 6,05 *г* в-ва с т. пл. 125—155° (фракция Б); выход смеси IIIа—г 93%. К р-ру фракции А и 12,9 *г* $NaHCO_3$ в 400 *мл* воды прибавляют смесь 39 *г* J_2, 78 *г* KJ, 300 *мл* воды и 500 *мл* $CHCl_3$, через 18 час. обесцвечивают гипосульфитом, извлекают хлороформом и после испарения его получают 15,4 *г* смеси IVа и IVб, т. пл. 156—176° (фракция В). Из водн. р-ра после подкисления, фильтрования и экстракции $CHCl_3$ выделяют 13,72 *г* смеси Vв и Vг (фракция Г). Аналогично обрабатывают фракцию Б и выделяют 2,17 *г* смеси IVа и IVб (фракция Д), 4,23 *г* непосредственно осажденной смеси Vв и Vг (фракция Е) и 1,67 *г* этой смеси, извлеченной $CHCl_3$ (фракция Ж). Фракции В и Д извлекают 3—4 раза кипящим лигроином (общий объем 1,5 *л*) и из лигроина выделяют IVа, т. пл. 165—167° (из сп.), в остатке остается IVб, т. пл. 208—210° (из сп.). Смесь IVа и IVб состоит на 40% из IVа и на 60% из IVб. Фракцию Е кристаллизуют из CH_3COOH и получают Vв (или Vг), т. пл. 213° (разл.); сложный метиловый эфир (CH_2N_2), т. пл. 240° (из сп.). Фракции Г и Ж кристаллизуют из спирта и получают Vг (или Vв), т. пл. 177—178° (разл.); сложный метиловый эфир, т. пл. 173° (из сп.). К р-ру 3,9 *г* IVб в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют за 10 мин. при постепенном нагревании 3,9 *г* Zn-пыли, нагревают за 10 мин. до кипения, разбавляют водой, отфильтровывают VI, выход 60%, т. пл. 122—124° (из сп.), извлекают $CHCl_3$ и получают IIIб, выход 36%, т. пл. 196—197° (из сп.). При восстановлении за 10 мин. выход IIIб 65%. При действии CH_2N_2 в тетрагидрофуране IIIб дает метиловый эфир, т. пл. 138—139° (из лигр.). Аналогично из IVа получают 0,15 г VI и 63% IIIа, т. пл. 204—205° (из сп.); метиловый эфир, т. пл. 122—124° (из лигр.). IIIа получается также при кристаллизации фракции А из спирта. 0,5 *г* IVа (или IVб) кипятят 5 мин. с р-ром 0,5 *мл* 54%-ной HJ в 5 *мл* CH_3COOH и выделяют VII, выход 90—92%, т. пл. 83—84° (из лигр.). 0,45 *г* IVа или IVб окисляют при ~20° 2 *экв* $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ и получают VIII, выход 85%, т. пл. 175—177° (из бзл.). 1,3 *г* IIIа нагревают 2 часа с 2 *экв* CH_3CO_3H и выделяют IX, выход 69%, т. пл. 183° (из бзл.). 2 *г* Vг в 25 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа с 2 *г* Zn/Cu в виде кашицы со спиртом, фильтруют, разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$, упаривают, обрабатывают эфиром и из остатка получают X, выход 69%, т. пл. 155—156° (из бзл.). Эфирный р-р упаривают, извлекают пентаном, упаривают и получают XI, выход 14%, т. пл. 62—64° (из пентана). 0,2 *г* XI нагревают 2 часа с 4 *экв* CH_3CO_3H и выделяют 0,2 *г* XII, т. пл. 176—178° (из бзл.). Р-р 6,75 *г* смеси фракций А и Б в 40 *мл* конц. H_2SO_4 оставляют на 14 час. при ~20°, выливают на лед, извлекают $CHCl_3$ и получают 44% смеси XIIIа и XIIIб, один из которых имеет т. пл. 124—125° (из бзл.-лигр.), а другой т. пл. 75—78°. 1,5 *г* XIIIа (или XIIIб), т. пл. 124—125°, кипятят 5 мин. с р-ром 3 *мл* HJ к-ты в 12 *мл* лед. CH_3COOH и получают XIV, выход 92%, т. пл. 63—65° (из лигр.). 0,5 *г* XIIIа (или XIIIб) окисляют 2 *экв* C_6H_5COOH и выделяют XV, выход 96%, т. пл. 131—132° (из бзл.-лигр.). Моноокисление VII приводит к IVа и IVб, а моноокисление XIV дает XIIIа и XIIIб. 0,5 *г* IVа в 2 *мл* конц. H_2SO_4 через 8 час. дает смесь IVа и IVб. Аналогично ведет себя IVб. 20,35 *г* *цис*-XXI окисляют так же, как *транс*-изомер и получают *цис*-I, выход 88%, т. пл. 125—127° (из ксилола); метиловый эфир, т. пл. 80—81° (из петр. эф.). 10 *г* *цис*-I и 10 *г* II кипятят 40 мин. в 150 *мл* абс. C_6H_6, отфильтровывают 12,5 г в-ва, т. пл. 185—192° (фракция З), бензольный р-р промывают 5%-ным Na_2CO_3 и выделяют 0,5 *г* в-ва, т. пл. 148—180° (фракция И). Фракцию З кристаллизуют из спирта и получают IIIз, т. пл. 184—185°; метиловый эфир, т. пл. 135—136° (из лигр.). 12 *г* смеси фракций З и И подвергают йодлактонизации аналогично фракции А и после испарения $CHCl_3$ получают 7,52 *г* смеси IVж и IVз (фракция К). Водн. р-р подкисляют и получают 5,6 *г* XVI, т. пл. 161° (разл.; из сп.); сложный метиловый эфир, т. пл. 163° (из бзл.), фильтрат от XVI оставляют на 24 часа, отфильтровывают и извлекают $CHCl_3$ 2,7 *г* XVII, т. пл. 224—225° (из CH_3COOH). При проведении р-ции за 20 час. получается 11,2 *г* смеси IVж и IVз, 2,34 *г* XVI и 0,7 *г* XVII. Из 8 *г* фракции К после кристаллизации из спирта получают 5,9 *г* IVз, т. пл. 172—173°, и 0,32 *г* IVж, т. пл. 210—211° (из CH_3COOH). 5,2 *г* фракции К кипятят 1 мин. с 5,2 *г* Zn-пыли и 35 *мл* CH_3COOH, выливают в воду, отфильтровывают 2,4 *г* XVIII, т. пл. 95—96° (из лигр.), фильтрат извлекают $CHCl_3$ и выделяют 0,55 *г* IIIж, т. пл. 194° (из сп.). При йодлактонизации IIIж (20 мин.) получен с выходом 80% IVж, а восстановление IVж приводит к XVIII, выход 32%, и IIIж, выход 68% при общем выходе 70%. Восстановление XVI при помощи Zn/Cu в CH_3COOH дает XVIII с выходом 63% и в-во с т. пл. 147—152°. 3,5 *г* смеси IVж и IVз кипятят 5 мин. с р-ром 3,5 *мл* 54%-ной HJ в 25 *мл* CH_3COOH и получают йодлактон XVIII, выход 92%, т. пл. 153—154° (из сп.). То же в-во получается при йодлактонизации XVIII. Смесь IVж и IVз окисляют 2 *экв* $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ и получают с выходом 85% XIX, т. пл. 255—256° (из ксилола). 2 *г* смеси IVж и IVз в 10 *мл* конц. H_2SO_4 оставляют на 30 час., после чего выделяют XVI с выходом 89%. Р-р 0,5 *г* XVI и 0,25 *г* $NaHCO_3$ в 10 *мл* воды оставляют на 12 час. и отфильтровывают XVII, выход 42%, т. пл. 224—225° (из CH_3COOH). 4,7 *г* смеси IIIж и IIIз в 28 *мл* конц. H_2SO_4 оставляют на 3 часа, выливают на лед и выделяют смесь XIIIж и XIIIз с выходом 49%; один из них имеет т. пл. 198—199° (из сп.), другой 104—112° (неочищ.). Восстановление смеси XIIIж и XIIIз при помощи HJ приводит к лактону XVIII, выход 95%, т. пл. 107—109° (из лигр.). Окисление смеси XIIIж и IIIз $C_6H_5CO_3H$ дает лактон 3,6-метано-4-эндофенилсульфонил-5-эндокарбоксициклогексена-1, выход 90%, т. пл. 166—168° (из ксилола). 4 *г* смеси IIIд—з окисляют 2 *экв* CH_3CO_3H и получают с выходом 90% смесь лактонов, которую подвергают йодлактонизации и выделяют растворимый в $NaHCO_3$ XX, выход 5,1%, т. пл. 236—238° (из ксилола). Сообщение XVIII см. РЖХим, 1960, № 12, 47594. В. Беликов

9Ж120. **Взаимодействие алкокси- и арилоксипроизводных ароматического ряда с расплавленной мочевиной.** Лаврищев В. А., Плакидин Вал. Л., Кретов А. Е. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 3064—3072.—Замещенные анилины $ArNH_2$ [Iа—е; здесь и далее **а** Ar = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, **б** Ar = 2-(NO_2)-4-CH_3SO_2-C_6H_3, **в** Ar = 2-NO_2-4-$CH_3NHSO_2C_6H_3$, **г** Ar = 2-NO_2-4-$C_6H_5SO_2C_6H_5$, **д** Ar-2-NO_2-4-$C_6H_5CH_2SO_2C_6H_5$, **е** Ar = 4-NO_2-2-$CH_3NHSO_2C_6H_5$] получены из $ArOCH_3$ (IIб—е) и $ArOC_6H_5$ (IIIа—е) при сплавлении их с мочевиной (IV) (РЖХим, 1961, 4Ж114). *n*-ClC_6H_4SAr (Vа, в, д) и 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3SAr$ (VIа, в, д) не реагируют с IV. 4-ацетокси-3-нитрофенилметилсульфон (VII) при р-ции с IV дает 4-окси-3-нитрофенилметилсульфон (VIII). Для получения II, III, V и VI исходят из соответствующих хлорнитросульфонов (IX) и хлорнитросульфамидов (X). К кипящему р-ру 0,1 моля IX или X в 120 *мл* CH_3OH прибавляют за 1 час р-р 0,15 моля NaOH в 50 *мл* CH_3OH, кипятят 4—5 час., охлаждают и отфильтровывают II. Приведены II, выход в %, и т. пл. в °C (из сп.): **б**, 91, 144—145; **в**, 89,5, 116—117; **г**, 87,6, 101—102; **д**, 86, 146—147; **е**, 87, 149—150. IIIа—е, а также Vа, в, д и VIа, в, д получают по описанной методике сплавлением IX и X с C_6H_5OH или ароматич. меркаптанами в присутствии KF (РЖХим, 1958, № 17,

57431). Указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С: **IIIа**, 86, 70—71; **IIIб**, 83, 99—100 (из сп.); **IIIв**, 76, 114—115 (из сп., затем из CH_3COOH); **IIIг**, 79, 121—122 (из водн. сп.); **IIIд**, 81, 141—142 (из сп.); **IIIе**, 72, 166—167 (из сп.); **Vа**, 91, 122—123 (из сп.); **Vв**, 82, 182—183 (из CH_3OH); **Vд**, 88, 181—182 (из водн. сп.); **VIа**, 89, 132—133 (из сп., затем из CH_3COOH); **VIв**, 84, 167—168 (из сп.); **VIд**, 86, 163—164 (из CH_3OH). 0,01 моля **IIб—е** или **IIIа—е** и 2,4 *г* **IV** выдерживают 30 мин. при 200°, выливают в воду, охлаждают и отфильтровывают **I**. Приведены **I**, выход в % из $ArOCH_3$ и из $ArOC_6H_5$, т. пл. **I** в °С (из сп.): **а**, 86 (из динитроанизола), 74, 182—183; **б**, 81, 75, 199—200; **в**, 83, 74, 158—159; **г**, 79, 68, 171—172; **д**, 85, 76, 185—186; **е**, 68, 62, 184—185. При кипячении с 10%-ным р-ром NaOH **Iб—ж** (**ж** Ar-2-NO_2-4-$NH_2SO_2C_6H_3$) образует ArOH. Приведены в-во, выход в % и т. пл. в °С (из 75%-ного сп.): **б**, 93, 164—165; **в**, 90, 130—131; **г**, 92, 135—136; **д**, 96, 172—173; **е**, 93, 196—197; **ж**, 89, 207—208. 1,2 *г* **VII** и 4 *г* **IV** нагревают 30 мин. при 200°, выливают в 50 *мл* воды, отфильтровывают циануровую к-ту, фильтрат подкисляют и получают 0,62 *г* **VIII**, т. пл. 164—165° (из сп.). 25 *мл* пиридина, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *г* **VIII** кипятят 3 часа, выливают в 150 *мл* воды и получают 1,5 *г* **VII**, т. пл. 139,5—140° (из сп.). Э. Сафонова

9Ж121. **Общая реакция образования диарилдитиокарбонатов и этилового эфира этилксантогеновой кислоты в синтезе тиофенолов по Лейкарту.** Cox James R., Jr, Gladys Casimir L., Field Lamar, Pearson D. E. General formation of aryl dithiolcarbonates and ethyl ethylxanthate in the leuckart thiophenol synthesis. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 7, 1083—1092 (англ.).—Показано, что при р-ции диазотированных 2,6-диметиланилина (**I**), 2,6-диэтиланилина (**II**), *о*-толуидина (**III**), анилина (**IV**), *п*-анизидина (**V**) и *п*-нитроанилина (**VI**) с этилксантогенатом K (**VII**) образуются не только соответствующие ариловые эфиры этилксантогеновой к-ты общей ф-лы $RSCSOC_2H_5$ (**VIIIа—е**; здесь и далее **а** R = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, **б** R = 2,6-$(C_2H_5)_2C_6H_3$, **в** R = 2-$CH_3C_6H_4$, **г** R = C_6H_5, **д** R = 4-$CH_3OC_6H_4$, **е** R = 4-$NO_2C_6H_4$), как полагали ранее, но также этиловый эфир этилксантогеновой к-ты (**IX**) и диарилдитиолкарбонаты общей ф-лы $(RCS)_2CO$ (**Xа—е**). Из **Xа** получены 2,6-диметилтиофенол (**XI**) и ди-(2,6-диметилфенил)-дисульфид (**XII**). Строение **VIIIа** подтверждено синтезом из **XI** и этилхлортионугольного эфира (**XIII**), строение **IX** подтверждено синтезом из **VII** и C_2H_5Br, строение **Xа** — синтезом из **XI** и фосгена. В случае **II** при применении не **VII**, а бензилксантогената K (**XIV**) образовались 2,6-диэтилфениловый эфир бензилксантогеновой к-ты (**XV**) и **Xб**, а при применении изопропилксантогената K (**XVI**) — 2,6-диэтилфениловый эфир изопропилксантогеновой к-ты (**XVII**) и **Xб**. Приведены соображения о механизме р-ции. К р-ру 60,5 *г* **I** в 500 *мл* воды, содержащей 42 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84), при —5° прибавили по каплям холодный р-р 34,5 *г* $NaNO_2$ в 200 *мл* воды, диазораствор нейтрализовали при —5° 30%-ным водн. р-ром Na_2CO_3 по конго и вылили в р-р 100 *г* **VII** в 500 *мл* воды при 50—60°, по прекращении выделения газа смесь охладили, обработали эфиром, эфирный р-р промыли 5%-ной HCl, 5%-ным NaOH и водой, получили **Xа**, выход 72%, т. пл. 103—104,5° (из CCl_4-метилциклогексана). Кроме того, из щел. промывного р-ра выделили 0,3 *г* 2,6-диметилфенола, т. пл. 45—47°. В другом опыте после частичной отгонки и хроматографирования остатка на Al_2O_3 выделили **VIIIа** и **IX**, т. кип. 85—87°/15 *мм*, 80—82°/9 *мм*, 34—38°/1,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5353—1,5354; фенилгидразид, т. пл. 71—73,5°; производное хлорамина T, т. пл. 185—186°. В таких же стандартных условиях из **I—VI** получены следующие результаты (перечислены исходный анилин, ксантогенат K, полученный ариловый эфир алкилксантогената, его выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{25}D$, выход **IX** в %, дитиолкарбонат, его выход в %, т. пл. в °С): **I**, **VII**, **VIIIа**, 32, ~110—114/0,4, 48,5—49,5 (из эф.), —, 55, **Xа**, 62, —; **II**, **VII**, **VIIIб**, 29, —, 43—44 (из сп.), —, 33, **Xб**, 40, 56,5—57 (из сп.); **III**, **VII**, **VIIIв**, 42, 89/0,5, —, 1,6001, 45, **Xв**, 50, 49—49,5 (из сп.); **IV**, **XII**, **VIIIг**, 50, 110—111/0,3, —, 1,6078, 22, **Xг**, 30, 41—43 (из сп.); **V**, **VII**, **VIIIд**, 36, 82—84/0,05, —, 1,6073, 25, **Xд**, 20, 110—111 (из сп.-бзл.); **VI**, **VII**, **VIIIе**, 42, —, 49,5—50, —, 21, **Xе**, 27, 183,5—184,5 (из бзл.); **II**, **XIV**, **XV**, 43, —, 65,5—66 (из сп.), —, —, **Xб**, 50, —; **II**, **XVI**, **XVII**, 29, —, —, 1,5452—1,5730, —, **Xб**, 37, —. При взаимодействии диазотированного **II** и **VII** также выделено немного неидентифицированного в-ва, т. пл. 32,5—36°, а в случае **IV** получено 9% дифенилдисульфида, т. пл. 59,5—61°. Кроме того, последний образовался из **Xг** при нагревании (0,5 часа, 304°) с выходом 35%. Смесь 10 *г* **Xа** и р-ра 20 *г* NaOH в 100 *мл* спирта (1 : 1) кипятили 4 часа, после разбавления водой, фильтрования и отгонки спирта прибавили по каплям Br_2 до прекращения обесцвечивания и получили **XII**, выход 86%, т. пл. 103—104° (из пентана). К 7,5 *г* **Xа** в 50 *мл* эфира прибавили по каплям р-р 1,52 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира, через 8 час. прибавили влажный эфир и затем разб. HCl и получили **XI**, выход 64%, т. кип. 62—64°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5734. Из **XII** и $LiAlH_4$ **XI** образовался с выходом 75%. К р-ру 0,99 *г* $COCl_2$ в 15 *мл* C_6H_6 прибавили последовательно р-р 2,77 *г* **XI** в 10 *мл* C_6H_6 и 2,27 *г* пиридина, по окончании р-ции смесь кипятили 0,5 часа и после обычной обработки выделили **Xа**. К р-ру 4,5 *г* **XI** в 15 *мл* C_6H_6 при 5° прибавили 4 *г* **XIII** и затем по каплям при т-ре < 10° смесь 5 *г* пиридина и 15 *мл* C_6H_6, после выдержки (16 час., 10°) из бензольного р-ра получили 32% **VIIIа**. В результате нагревания (4,5 часа, 50°) смеси 40,1 *г* **VII**, 32,7 *г* C_2H_5Br и 30 *мл* спирта образовался **IX** с выходом 82%. А. Берлин

9Ж122. **Исследования несимметричных производных 1,6-диарилгидразодитиодикарбонамидов. I.** Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 5, 1437—1441.—Р-ция RC_6H_4NCS (**I**) с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**II**) дает $RC_6H_4NHCSNHNH_2$ (**III**). Приведены R, выход в %, т. пл.: *о*-*н*-C_3H_7O, 71, 88; *п*-*н*-C_3H_7O, 68, 170; *о*-*н*-C_4H_9O, 85, 81; *о*-*изо*-C_4H_9O, 80, 75; *о*-*изо*-$C_5H_{11}O$, 88, 108; *п*-*изо*-$C_5H_{11}O$, 90, 159; *п*-C_2H_5, 87, 159; *п*-$(CH_3)_3C$, 72, 139; *п*-CH_3CO, 73, 149; *п*-C_2H_5OOC, 80, 150; *п*-CH_3-CONH, 98, 185; *о*-Br, 96, 158; *м*-Br, 80, 103; *п*-Br, 75, 180; *о*-J, 92, 154; *м*-J, 65, 136; *п*-J, 71, 182; *п*-H_2NSO_2, 82, 178. Из **III** (R = H) и **I** синтезированы $C_6H_5NHCSNHNH$-$CSNHC_6H_4R$ (**IV**). Приведены R, выход в % и т. пл. в °С: *п*-CH_3O, 98, 181; *о*-C_2H_5O, 73, 132; *п*-C_2H_5O, 65, 188; *о*-*н*-C_3H_7O, 63, 141; *п*-*н*-C_3H_7O, 55, 183; *п*-*изо*-C_3H_7O, 88, 180; *о*-*н*-C_4H_9O, 52, 130; *п*-*н*-C_4H_9O, 89, 178; *о*-*изо*-C_4H_9O, 89, 133; *о*-*изо*-$C_5H_{11}O$, 50, 142; *п*-*изо*-$C_5H_{11}O$, 97, 178; *п*-C_2H_5, 96, 182; *п*-$(CH_3)_3C$, 92, 187; *п*-CH_3CO, 93, 217; *о*-Br, 97, 157; *м*-Br, 96, 144; *п*-Br, 94, 154; *о*-J, 95, 144; *м*-J, 95, 134; *п*-J, 93, 158; *п*-H_2NSO_2, 99, 206; $XNHSO_2$ (всюду X = тиазолил-2), 97, 180; $YNHSO_2$, (всюду Y = = 5-этил-1,3,4-тиадиазолил-2), 60, 169. Аналогично из **III** (R = *п*-C_2H_5O) и **I** получены *п*-$C_2H_5OC_6H_4NHCSNH$-$NHCSNHC_6H_4R$. Приведены R, выход в %, т. пл. в °С: *о*-CH_3, 46, 169; *п*-CH_3, 46, 189; *о*-C_2H_5O, 82, 151; *о*-*н*-C_3H_7O, 32, 188; *п*-*н*-C_3H_7O, 96, 188; *п*-*изо*-C_3H_7O, 47, 194; *о*-*н*-C_4H_9O, 97, 135; *п*-*н*-C_4H_9O, 98, 189; *о*-*изо*-C_4H_9O, 65, 128; *о*-*изо*-$C_5H_{11}O$, 63, 189; *п*-*изо*-$C_5H_{11}O$, 73, 192; *м*-Cl, 78, 178; *п*-H_2NSO_2, 99, 188; $XNHSO_2$, 90, 188; $YNHSO_2$, 80, 174; так же синтезирован *п*-$C_2H_5OC_6H_4NHCSNHNH$-$CSNHC_6H_3(CH_3)_2$-2,4, выход 56%, т. пл. 180°. К р-ру 18,6 *г* $CSCl_2$ в 125 *мл* воды прибавляют р-р 15 *г* *п*-C_2H_5-$C_6H_4NH_2$ в 75 *мл* $CHCl_3$ при т-ре < 15°, перемешивают 1 час и получают **I** (R = *п*-C_2H_5), выход 85%, т. кип. 113°/4—5 *мм*. Аналогично синтезируют **I** [R = = *п*$(CH_3)_3C$], выход 83%, т. пл. 126°/4—5 *мм*. К р-ру 3,3 *г* **I** (R = *п*-C_2H_5) в 8 *мл* спирта прибавляют при охлаждении льдом смесь 1,6 *мл* 50%-ного водн. р-ра **II** с 5 *мл* воды и отфильтровывают **III** (R = *п*-C_2H_5)

1,8 *г* III (R = H) и 2 *г* I (R = *n*-C_2H_5O) в абс. спирте кипятят 1 час и получают IV (R = *n*-C_2H_5O). Это же в-во образуется также из III (R = *n*-C_2H_5O) и I (R = H). Приведены кривые УФ-спектров **III** (R = H, *о*-*н*-C_3H_7O, *n*-*н*-C_3H_7O, *о*-Br, *м*-Br, *n*-Br) в спирте, **IV** (R = H, *о*-C_2H_5O, *n*-C_2H_5O, *о*-*н*-C_3H_7O, *n*-*н*-C_3H_7O, *о*-Br, *м*-Br, *n*-Br) в спирте и IV (R = H, *о*-C_2H_5O, *n*-C_2H_5O) в 1%-ной водн. щелочи. А. Белоцветов

9Ж123. **О получении некоторых индонмоносульфокислот.** Stoïanova-Ivanova B. Sur la préparation de certains acides indone-monosulfoniques. Докл. Болг. АН, 1959, 12, № 4, 321—324 (франц.; рез. русск.).—2-фенил - 3 - *n* - толилинденон сульфируют (6 час.) избытком конц. H_2SO_4 (1 : 30) по описанному методу (РЖХим, 1959, № 4, 11794) в 2-*n*-сульфофенил-3-*n*-толилинденон, выход Na-соли 79,8%, т. пл. 275—276,5° (из абс. сп.) S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 226—226,5 (из 50%-ного сп.). 2-фенил-3-(нафтил-1)-инденон (1 *г*) сульфируют в тех же условиях (2 мин.) и получают 0,24 *г* Na-соли 2-фенил-3-(4-сульфонафтил-1)-инденона, т. пл. 221—222° (из абс. сп.); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 249—251°. Строение полученных сульфокислот подтверждено исследованием продуктов их окисления водн. р-ром $KMnO_4$. Э. Бамдас

9Ж124. **Ароматические углеводороды. XV. Пинаконы в диеновом синтезе.** Скварченко В. Р., Лин Вэен-лянь, Левина Р. Я. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2141—2145.—Для диенового синтеза (ДС) используются смешанные пинаконы из $(CH_3)_2CO$ (I) и циклич. кетонов. Получаемые при этом ангидриды Δ^4-циклоалкенилдикарбоновых-1,2 к-т действием P_2O_5 превращаются в замещ. тетралины и инданы. ДС происходит однозначно. Восстановлением Al-Hg в C_6H_6 смеси эквимолярных кол-в I и циклогексанона по ранее известному методу (Елагина Н. В., Зелинский Н. Д., ДАН СССР, 1950, 71, 293) синтезируют C_6H_{10}-(OH)C$(CH_3)_2$OH (II), т. пл. 81—82°. Аналогично из I и циклопентанона получают C_5H_8(OH)C$(CH_3)_2$OH (III), т. пл. 64°. 20 *г* II и 0,5 *г* J_2 нагревают при ~100°, отгоняя образующийся изопропенилциклогексен-1 (IV), выход 40%, т. кип. 65—67°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4975. 20 *г* II и 80 *г* малеинового ангидрида (V) в 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 0,1 *г* гидрохинона (VI) нагревают 15 мин. в токе N_2, через ~12 час. выделяют 54% ангидрида 4-метил-Δ^4-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (VII), т. кип. 150—180°/10 *мм*, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). Аналогично (нагревание 30 мин.) из 31,6 *г* II, 67 *г* метилмалеинового ангидрида и 0,1 *г* **VI** в 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают ангидрид 1,4-диметил-Δ^4-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (**VIII**), выход 47%, т. кип. 156—158°/8 *мм*, т. пл. 102° (из I-петр. эф.), а также (из 20 *г* III и 80 *г* V) ангидрид 4-метил-5,6-циклопентано-Δ^4-циклогексендикарбоновой-1,2 к-ты (IX), выход 35%, т. кип. 150—180°/15 *мм*, т. пл. 58—59° (из петр. эф.). Взаимодействием V с IV при кипячении в ксилоле или C_2H_5COOH получается **VII.** 18,2 *г* **VII** и 12,8 *г* P_2O_5 постепенно нагревают от 160 до 300° до прекращения выделения CO, дистиллят промывают 10%-ной H_2SO_4 и водой, получают 50% 5-метилтетралина (X), т. кип. 75°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5470, d_4^{20} 0,9699. 1,8 *г* X и 0,8 *г* S нагревают при 220—240° 4 часа, выделяют 1-метилнафталин, выход 54%, т. кип. 148—149°/57 *мм;* пикрат, т. пл. 141° (из сп.). 17,5 *г* **VIII** и 12 *г* P_2O_5 нагревают от 210 до 290°, дистиллят нагревают с 25%-ной щелочью, эфиром извлекают 62% 5,8-диметилтетралина (XI), т. кип. 250—251°/748 *мм*, 129—130°/19,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5475, d_4^{20} 0,9694. Дегидрированием **XI** аналогично X получают 1,4-диметилнафталин, т. кип. 130—131°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,6100, d_4^{20} 1,0130; пикрат, т. пл. 142—143°. 13 *г* **IX** и 8,5 *г* P_2O_5 нагревают от 210 до 350° до прекращения выделения CO, дистиллят растворяют в петр. эфире, кипятят 1 час с 20%-ным NaOH, выделяют 48% 4-метилиндана (XII), т. кип. 101—103°/32 *мм*, $n^{20}D$ 1,5324, d_4^{20} 0,9564. Бромированием **XII** в присутствии следов J_2 получают 5,6,7-трибром-4-метилиндан, т. пл. 183—183,5° (из сп.-толуола). Сообщение XIV см. РЖХим, 1960, № 16, 65422. В. Скородумов

9Ж125. **Синтез углеводородов ряда индана с боковыми цепями в пятичленном и бензольном кольцах.** Цытович Н. Э., Покровская Е. С. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 5, 1119—1122.—Синтезирован ряд производных индана (I) с заместителями в 5-, 6-членных кольцах и в обоих кольцах вместе. Инден (II) конденсируют с соответствующим кетоном в присутствии спирт. р-ра KOH и полученный фульвен гидрируют; для введения заместителей в бензольное кольцо II гидрируют и затем алкилируют олефинами в присутствии H_2SO_4. К эфирному р-ру 147 *г* **II** и 62 *г* циклогексана добавляют по каплям при нагревании р-р 16 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH, через 2 часа отгоняют эфир в токе N_2 и получают циклогексилбензофульвен (выход 54%, т. кип. 127—130°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6159), который гидрируют при ~20° над скелетным Ni до 1-циклогексил-**I**, т. кип. 121°/2 *мм*, т. заст. —58°, $n^{20}D$ 1,5464, d_4^{20} 0,9917. Аналогично из 362 *г* **I** и 90 *г* ацетона получают 1-изопропил-I (III), т. кип. 86—88°/4 *мм*, т. заст. —65°, $n^{20}D$ 1,5219—1,5238, d_4^{20} 0,9336—0,9350. К 118 *г* **I**, полученного гидрированием **III** над скелетным Ni, добавляют по каплям 70 *г* децена и 98 *г* конц. H_2SO_4 при охлаждении ледяной водой и через 1,5 часа получают децил-I, выход 76%, т. кип. 160—161°/4 *мм*, т. заст. —65°, $n^{20}D$ 1,5066, d_4^{20} 0,9017. Аналогично из 22 *г* **III**, 14 *г* H_2SO_4 и 4 *г* изобутилена получают смесь 1-изопропил-5-*трет*-бутил-I, выход 35%, т. кип. 112—113°/1,5 *мм*, т. заст. —35°, $n^{20}D$ 1,5050, d_4^{20} 0,8967, и 3 *г* 1-изопропил-5,7-ди-*трет*-бутил-**I**, т. кип. 139—140°/1,5 *мм*, т. заст. —26°, $n^{20}D$ 1,5090, d_4^{20} 0,8987. К. Бутин

9Ж126. **Калиевые производные флуорена в качестве промежуточных продуктов при получении C_9-замещенных флуоренов. I. Получение 9-флуоренилкалия и ИК-спектр флуорена и некоторых C_9-замещенных флуоренов.** Scherf G. W. H., Brown R. K. Potassium derivatives of fluorene as intermediates in the preparation of C_9-substituted fluorenes. I. The preparation of 9-fluorenyl potassium and the infrared spectra of fluorene and some C_9-substituted fluorenes. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 5, 697—711 (англ.).—Разработан метод синтеза 9-замещ. флуоренов через калиевые производные флуорена. 9-флуоренилкалий (I) получен при кипячении 3 часа смеси 8,3 *г* флуорена (II) и 1,95 *г* K. После охлаждения осадок отфильтровали и промыли гексаном от остатков **II**. Действием тяжелой воды на I с последующей экстракцией эфиром и отгонкой р-рителя получили 9-дейтерофлуорен. 9,9-дидейтерофлуорен (III) получен при нагревании 35 час. 1,5 *мл* D_2O с 1,66 *г* II и 0,78 *г* K в 5 *мл* диоксана, выход III 1,56 *г*. 18 *г* II и 3,9 *г* $NaNH_2$ нагревали 5 час. в 50 *мл* декалина в токе сухого азота при 180°. По охлаждении р-ритель удаляли декантацией, осадок промывали гексаном, добавляли 12 *мл* CH_3J в 50 *мл* гексана, смесь кипятили 12 час. при перемешивании в токе азота. После промывки водой и сушки гексан отгоняли, масло растворяли в пентане, непрореагировавший **II** вымораживали в холодильнике и выделяли 9-метилфлуорен, т. пл. 45—46°, хроматографированием на колонке. 9,9-диметилфлуорен, т. пл. 95—96°, синтезирован взаимодействием 20 *мл* CH_3J со смесью, полученной нагреванием (5 час.) 16,6 *г* II с 7,8 *г* K в 80 *мл* диоксана в атмосфере азота. После разбавления эфиром смесь промывали водой, перегоняли и очищали хроматографированием на Al_2O_3 в гексане. 9-бензилфлуорен (IV), т. пл. 136° (из сп.), получен при действии 40 *мл* хлористого бензила (V) в 40 *мл* гексана на 9-флуоренилнатрий, полученный нагреванием (4 часа, 180°) 18,3 *г* **II** и 3,9 *г* $NaNH_2$ в декалине. После разбавления эфиром, промывки водой, удаления р-рителя и хроматографирования выделили 12,5 *г* **IV.** При действии 21 *мл* **V** на **I**, полученный из 16,6 *г* II

и 7,8 *г* K в 80 *мл* диоксана, получили 11,2 *г* 9,9-дибензилфлуорена, т. пл. 146°; он получен также действием 1,2 *мл* V на смесь 2,6 *г* IV и 0,39 *г* K в 12 *мл* диоксана. 9-дейтеро-9-бензилфлуорен с выходом 0,5 *г*. т. пл. 134°, выделен при действии D_2O (0,8 *мл*) на продукт взаимодействия 2,56 *г* IV с 0,39 *г* K в р-ре диоксана. Аналогично получен 9-дейтеро-9-метилфлуорен, т. пл. 45,5°. К р-ру 2,5 *г* K в 125 *мл* абс. спирта добавили 5 *г* II и 4,5 *г* свежеперегнанного бензальдегида в 10 *мл* спирта, после 3 суток стояния при 45° получили 9-бензилиденфлуорен, т. пл. 74—75° (из сп.). 3,9 *г* $NaNH_2$ и 18 *г* II кипятили 4 часа с 40 *мл* декалина в атмосфере азота, декалин заменили пентаном (50 *мл*) и образовавшийся 9-флуоренилнатрий обработали 50 *мл* бромистого аллила (VI), смесь кипятили 8 час., промывали водой и после удаления р-рителя и вакуумной перегонки получили 11,5 *г* 9-аллилфлуорена, т. кип. 132—137°/3 *мм*. 8,65 *мл* VI добавляли по каплям к р-ру I (из 8,3 *г* II и 3,9 *г* K), полученный осадок промыли водой, экстрагировали эфиром, отогнали р-ритель и перегонкой в вакууме остатка выделили 7,9 *г* 9,9-диаллилфлуорена, т. кип. 144°/3 *мм*. Приведены ИК-спектры всех полученных продуктов в области 600—1500 $см^{-1}$. Частоты в областях 2930, 1400, 1298, 952 и 692 $см^{-1}$ отнесены к колебаниям метиленовой группы. Б. Локшин

9Ж127. Парофазное окисление метилнафталинов. Morita Shigeru. Vapor phase oxidation of methyl naphthalenes. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 511—515 (англ.).—Исследован механизм парофазного окисления (ПО) метил- и диметилнафталинов и близких к ним соединений с целью выяснения причин низкого выхода фталевого ангидрида (I) в указанной р-ции. Все опыты проводились при 350—500° над 50 *мл* катализатора V_2O_5-MoO_3-пемза (РЖХим, 1961, 8Ж36) при скоростях подачи в-ва 1,5 *г/час*, воздуха 150 *л/час*. Предварительные исследования по окислению при 400° *о*-ксилола (II), 1,2,3- и 1,2,4-триметилбензолов и бензолтрикарбоновой-1,2,4 к-ты (III) показали, что лишь из II образуется 66% I и 7% малеинового ангидрида (IV), из остальных выделены лишь 3—5% IV. Автор рассматривает возможные механизмы ПО замещ. $C_{10}H_8$: А) 2-$CH_3C_{10}H_7$ (V) → 2-$HOOCC_{10}H_7$ → нафтохинон-1,4 (VI) → I; Б) V → $C_{10}H_8$ → VI → I; В) V → 6-CH_3-VI → III → I; Г) V → 2-CH_3-VI (VII) → → I и на основании своих и литературных данных считает обоснованным лишь вариант «Г», т. е. раскрытие замещ. бензольного кольца с выходом I 60—70%. В тех случаях, когда идет раскрытие незамещ. кольца, что зависит от состава катализатора ПО, образуется примесь III, и выход I снижается. Подтверждение своим взглядам автор находит и в данных по образованию I из диметилнафталинов и аценафтена (VIII). Приведены данные (исходное в-во, т-ра ПО в °C, выход I, IV и III в мол.%): $C_{10}H_8$, т. пл. 80,3°, 450, 68, 7, 0; 1-$CH_3C_{10}H_7$, т. кип. 245,0°, т. заст. —32,0°, 400, 26, 4, следы (СЛ); V, т. кип. 241,6°, т. пл. 32,0°, 450, 42, 6, СЛ; 1-$HOOCC_{10}H_7$, т. пл. 160,5°, 400, 27, 21, —; 2-$HOOCC_{10}H_7$, т. пл. 183,5—184,0°, 400, 36, 16, —; 2,6-$(CH_3)_2CH_{10}H_6$, т. пл. 109,5—110,0°, 450, 0, 18, СЛ; 2,7-$(CH_3)_2C_{10}H_6$, т. пл. 95,5—96,5°, 450, 0, 20, СЛ; диметилнафталиновая фракция, т. кип. 260—268°, 400, 15, 8, СЛ; тетралон (IX), т. кип. 127°/13 *мм*, d_4^{20} 1,092, 400, 62, 8, 0; 7-метил-IX, 400, 0, 3, СЛ; VIII, т. пл. 94,5°, 450, 0, 14, 0, и 39 мол.% нафталевого ангидрида. И. Леви

9Ж128. Взаимодействие 1,4-нафтохинона с бисульфитом натрия. Горелик М. В., Богданов С. В., Родионов А. Н. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 2959—2964.—При р-ции 1,4-нафтохинона (I) с $NaHSO_3$ (II) в водн. среде образуются Na-соль 1,4-диоксинафталин-2-сульфокислоты (III) (основной продукт), 1,4-диоксинафталин (IV) и динатриевая соль 1-оксо-4-окси-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,4-дисульфокислоты (V). Начальной стадией взаимодействия I со II является 1,4-присоединение к системе —C=C—C=O, после чего происходит 1,2-присоединение. V с $NH_2OH \cdot HCl$ (VI) дает Na-соль 1,4-нафтохинон-1-оксим-2-сульфокислоты (VII). III при окислении переходит в Na-соль 1,4-нафтохинон-2-сульфокислоты (VIII), а при ацетилировании в Na-соль 1,4-диацетоксинафталин-2-сульфокислоты (IX). К 30 *г* 38%-ного р-ра II за 20 мин. прибавляют 7,9 *г* I, через 2 часа (35°) оставляют на ~16 час., отделяют осадок и из него экстрагируют эфиром IV, выход 9,5%; диацетильное производное, т. пл. 130° (из сп.). Остаток после экстракции растворяют в 150 *мл* кипящего безводн. спирта и отфильтровывают небольшое кол-во V, а из фильтрата выделяют 8,9 *г* III. Водн. р-р после отделения IV упаривают, экстрагируют кипящим безводн. спиртом и получают еще 1,3 *г* III, общий выход 78%. Объединенные остатки после экстракции III растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 20%-ный р-р $(CH_3COO)_2Ba$, фильтруют, упаривают, остаток экстрагируют 100 *мл* кипящего спирта и получают V, выход 11,3%. Р-р 3,94 *г* III в 10 *мл* воды и 5 *г* 38%-ного II нагревают 16 час. при 85—90° и получают V, выход 5,5%, и 91,5% исходного III. В-во V не окисляется CrO_3, не дает окраски с $FeCl_3$, не образует осадка с $BaCl_2$ и $AgNO_3$, при подщелачивании дает I, разрушается кипячением с 20%-ной H_2SO_4, но почти не разрушается при кипячении с 0,5 н. H_2SO_4. К 35 *г* 13%-ного р-ра II прибавляют 3,16 *г* I, через 30—40 мин. отфильтровывают IV, выход 5,3%, а из фильтра получают III, выход 86%, и V, выход 8,3%. Смесь 2,62 *г* III, 5 *г* CH_3COONa (X) и 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 15 мин. и получают IX, выход 2,2 *г*. К р-ру 2,62 *г* III в 10 *мл* воды прибавляют 40 *мл* 3 *M* р-ра CrO_3 в 20%-ной H_2SO_4 и отфильтровывают VIII, выход 83%, VIII с водн. р-ром анилина дает 2-фениламино-1,4-нафтохинон, т. пл. 192° (из сп.). К 40 *г* 9%-ного р-ра II прибавляют 3,16 *г* I, через 20—30 мин. профильтрованный р-р охлаждают до 0°, приливают 10 *мл* 3 *M* р-ра CrO_3 в 20%-ной H_2SO_4 и после прибавления 30 *мл* насыщ. р-ра NaCl выделяют VII, выход 60%. К суспензии 8 *г* VIII в 70 *мл* воды при 50° добавляют 2,5 *г* VI, а затем 80 *мл* насыщ. р-ра NaCl и получают VII, выход 5 *г*. Р-р 3,66 *г* V, 1,65 *г* VI и 5 *г* X в 10 *мл* воды нагревают при 50—60° 4 часа и получают VII, выход 76%. Р-р 1 *г* III, 1 *г* X и 0,5 *г* VI нагревают 1 час при 100° и получают VII, выход 0,605 *г*. К р-ру 0,4 *г* VII в 20 *мл* воды при 80° добавляют 4 *мл* 10%-ного водн. р-ра *п*-$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot HCl$ и получают *п*-толуидиновую соль VII, выход 0,54 *г*, т. пл. 197° (разл.). К суспензии 5 *г* K-соли 1-нафтол-2-сульфокислоты в 25 *мл* воды прибавляют 5 *мл* 24%-ного р-ра $NaNO_2$, затем при 25—30° за 10 мин. 5—6 *мл* 12%-ной HCl и выделяют 1,4-нафтохинон-4-оксим-2-сульфокислоту (XI), выход 4,3 *г*; *п*-толуидиновая соль разлагается при 240°. При восстановлении XI $SnCl_2$ получают 4-амино-1-нафтол-2-сульфокислоту. В отличие от VII в-во XI с разб. HNO_3 дает 2,4-динитро-1-нафтол. К р-ру 3,11 *г* III в 40 *мл* воды при 90° прибавляют р-р 10 *г* $SnCl_2$ в 12 *мл* 20%-ной HCl и получают 4-амино-1-нафтол-3-сульфокислоту, выход ~100%. К. Бутин

9Ж129. Арилуксусные кислоты. Сообщение II. Синтез 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-дигидроантраценкарбоновой-9 кислоты. Werber Giuseppe, Garofano Torquato, Arcoleo Antonino. Ricerche sugli acidi arilacetici. Nota II. Sintesi dell'acido 2,3,6,7-tetrametossi-9,10-diidroantracen-9-carbonico. «Ann. Chimica», 1960, 50, № 8-9, 1123—1134 (итал.).—Осуществлен встречный синтез полученной ранее (РЖХим, 1960, № 7, 21386) 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-дигидроантраценкарбоновой-9 к-ты (I). 3,4,3',4'-тетраметоксидифенилуксусная к-та (II) при действии CH_2O образует лактон 6-оксиметил-II (III; IV к-та). Строение III подтверждено ИК-спектром, а также опытом окисления III, причем получены 5,6-диметокси-3-(3,4-диметоксифенил)-фталид (V), 4,5,3',4'-тетраметокси-2-бензо-

бензойная к-та (VI) и 2,3,6,7-тетраметоксиантрахинон (VII). Лактон III легко омыляется в IV, однако скорость лактонизации IV настолько велика, что зациклизовать его не удается. Для того, чтобы перейти от III к I обрабатывают III HCl в спирте; при этом образуется неустойчивое хлорметильное производное, которое отщепляет HCl и переходит в этиловый эфир I. При нагревании I, а также медленно при т-ре ~20° происходит превращение его в 2,3,6,7-тетраметоксиантрацен (VIII). При окислении I получается **VII.** К 10 *г* II в 25 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении льдом прибавляют 5 *мл* 38%-ного CH_2O, затем понемногу 5 *мл* 98%-ной H_2SO_4, перемешивают 1 час, оставляют на 24 часа, разлагают водой и получают 9 *г* **III,** т. пл. 124—125° (из сп.). III получен также при действии на II HCl + CH_2O или хлорметилового эфира. К кипящему р-ру 3 *г* III в 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют за 3 часа 25 *мл* р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH, содержащего 2 *г-атома* кислорода в 1 *л*, кипятят 1 час, отфильтровывают 1 *г* VII, т. пл. 345—346° (из CH_3COOH), из фильтрата после удаления хромовых солей выделяют 0,6 *г* VI, т. пл. 217—218° (из разб. сп., разб. CH_3COOH), и 0,4 *г* V, т. пл. 237° (из CH_3COOH). В суспензию 10 *г* III в 100 *мл* абс. спирта при т-ре ⩽ 5° пропускают 8 час. сухой HCl, оставляют на ~12 час., разлагают водой со льдом, выпавший продукт нагревают несколько часов под водоструйным насосом, перегоняют в вакууме и получают 1,5 *г* этилового эфира **I,** т. кип. 220°/0,0005 *мм*, т. пл. 142° (из сп.). 0,1 *г* этилового эфира I кипятят 4 часа с 10 *мл* спирта и 0,5 *г* KOH в 1 *мл* воды и выделяют 0,05 *г* I, т. пл. 184° (моногидрат; из сп.). 0,2 *г* I нагревают 1 час при 230° и извлекают нитробензолом VIII, т. пл. 370°. Приведены ИК-спектры **I,** этилового эфира I и III и УФ-спектры **II** и **III.** Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 17, 69476. В. Беликов

9Ж130. **Конденсация пропаргилалюминийбромида с хинонами и антроном.** Skowronski Romuald, Chodkiewicz Wladyslav. Condensation du bromure de propargyl-aluminium sur les quinones et sur l'anthrone. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251,** № 4, 547—549 (франц.).—Пропаргилалюминийбромид (I) (см. РЖХим, 1957, № 15, 51141) реагирует с аценафтенхиноном и антрахиноном в р-ре тетрагидрофурана (ТГФ) при −30° с образованием соответствующих дихинолов: 1,2-диокси-1,2-дипропаргилаценафтена, выход 85%, т. пл. 176°, и *цис*(?)-9,10-диокси-9,10-дипропаргил-9,10-дигидроантрацена (II), выход 35%, т. пл. 164° соответственно. Фенантренхинон в этих условиях дает лишь монохинол 10-оксо-9-окси-9-пропаргил-9,10-дигидрофенинатрен, выход 86%, т. пл. 95°; аналогично поведение и бензила, превращающегося в α-бензоил-α-фенилпропаргиловый спирт, выход 72%, т. пл. 101°. Отмечено, что наряду с II образуются соединения с т. пл. 211° и 143°, являющиеся, по-видимому, *транс*-изомером II и продуктом монодегидратации **II.** При конденсации I с антролом (III) установлено, что в р-ре ТГФ р-ция идет с образованием 9-окси-9-пропаргил-9,10-дигидроантрацена (IV), выход 91%, т. пл. 95°, тогда как в эфире образуется 81% 9-пропаргилантрацена (V), т. пл. 124°. V можно получить также из IV. Конденсация V с бензофеноном приводит к 4-(антрил-9)-1,1-дифенилбутин-2-олу, выход 90%, т. пл. 167°. Из V и RC≡CBr в присутствии солей Cu(1+) по описанной ранее методике (см. РЖХим, 1959, № 17, 60761) получены $C_{14}H_9CH_2C{\equiv}CC{\equiv}CR$ [где $C_{14}H_9$ = (антрил-9)]. Приведены R, выход в %, т. пл. в °C: $(C_6H_5)_2C(OH)$, 84, 142; C_6H_5, 80, 173; $C_{14}H_9CH_2$, 98, 353. При действии щелочей на V последний перегруппировывается, по-видимому, в 9-(пропин-1-ил)-атрацен, выход 98%, т. пл. 130°, образующийся также (с выходом 1,5%) из III и $CH_3C{\equiv}CH$ с последующей дегидратацией. И. Леви

9Ж131. **Реакции алкилирования бензола и некоторых его гомологов диацетатом 1,1′-этиниленбисциклопентанола в присутствии безводного $AlCl_3$.** Лагидзе Р. М., Двалишвили А. И. «Сакартвелос ССР Мецниеребата Академиис моамбе, 1959, **23,** № 6, 663—670 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР», 1959, **23,** № 6, 663—670 (русск.).—При действии диацетата 1,1′-этиниленбисциклопентанола (I) на простейшие гомологи бензола (ГБ) в присутствии $AlCl_3$ синтезированы (II—VI). В качестве промежуточного продукта р-ции I и C_6H_6 образуется 1-фенил-2-ацетокси-1,2-дициклопентилиденэтан (VII) (или его изомер с двойными связями в циклах). Гидрированием VII получают 1-фенил-2-ацетокси-1,2-дициклопентилэтан (VIII), который омыляется до 1-фенил-2-окси-1,2-дициклопентилэтана (IX). Омылением VII синтезируют 1-фенил-2-окси-1,2-дициклопентилиденэтан (X). При взаимодействии VII с $AlCl_3$ получается ничтожное кол-во неизученного в-ва с т. пл. ~170° (XI). При таком же взаимодействии, но в присутствии C_6H_6 получается (XII). При окислении XII CrO_3 выделяется кристаллич. в-во с т. пл. 206—207°. 0,039 моля I в 50 *мл* толуола при 15—20° по каплям прибавляют к 0,067 моля $AlCl_3$ в 100 *мл* толуола, нагревают 3 часа при 45—50°, за 10—15 мин. т-ру повышают до 80°, разгонкой выделяют 25—28% **II,** т. кип. 195—197°/1—2 *мм*, т. пл. 154—155° (из сп.-бзл.). Аналогично получают (приводятся в-во, исходный ГБ, кол-во молей ГБ, кол-во молей **I,** кол-во молей $AlCl_3$, в скобках условия р-ции, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): **III,** кумол, 0,583, 0,036, 0,074, (73—75°, 3 часа, затем 92°), 30, 170—172/1—2, — [выделен также 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4COCH_3$, т. кип. 75—80°/2—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5110, d_4^{20} 0,9745; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 178—179°]; **IV,** *п*-ксилол, 0,9, 0,036, 0,06, (25—30°, 2 часа при 70°, 10—15 мин. при 80°), 28, 202—205/1—2, 212—213 (из сп.-бзл.); **V,** *м*-ксилол, т. кип. 135°, $n^{20}D$ 1,4995, 1,13, 0,04, 0,074, (аналогично предыдущему), 30—32, 202—205/1—2, 143—144 (из сп.); **VI,** *о*-ксилол, т. кип. 140°, $n^{20}D$ 1,5075, 1,07, 0,036, 0,067, (10—13°, 2 часа при 70—75°, 30 мин. при 90°), 26, 198—204/1—2, 161—162 (из сп.-бзл.). **VII** ($n^{20}D$ 1,5440) выделяют с небольшим выходом из продуктов взаимодействия C_6H_6 и I по ранее известному методу (РЖХим, 1956, № 14, 43105). 2,22 *г* **VII** в 30 *мл* абс. спирта гидрируют 2 часа над 0,4 *г* Pt-черни, из фильтрата выделяют **VIII,** т. кип. 125—128°/0,5—1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5420, d_4^{20} 1,0846. На омыление 0,2676 *г* **VIII** расходуется 1,92 *мл* 0,5 н. спирт. KOH, разбавляют водой, масло растворяют в эфире, из р-ра выделяют **IX,** т. кип. 138—140°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5435, d_4^{20} 1,0593. При аналогичном омылении **VII** выделяют **X,** т. кип. 140—142°/1 *мм*. 5 ммолей **VII** в 5 *мл* деароматизированного бензина (т. кип. 100—110°) прибавляют к 10 ммолям $AlCl_3$ в 5 *мл* бензина, нагревают при ~70° до окончания выделения HCl (~2 часа), обычной обработкой выделяют очень небольшое кол-во **XI,** т. пл. ~170° (из сп.). В аналогичном опыте с 3 ммолями **VII,** 7 ммолями $AlCl_3$ и 0,19 моля C_6H_6 выделяют **XII,** т. кип. 150—160°/1—2 *мм*, т. пл. 83—83,5° (из сп.).

II R = R″ = R‴ = H, R′ = CH_3;
III R = R″ = R‴ = H, R′ = $CH(CH_3)_2$;
IV R = R‴ = CH_3, R′ = R″ = H;
V R = R″ = CH_3, R′ = R‴ = H;
VI R = R‴ = H, R′ = R″ = CH_3;
XII R = R′ = R″ = R‴ = H

В. Скородумов

9Ж132. **Каталитическое разложение угольных эфиров 1,3-диолов.** Searles Scott, Hummel Donald G. Nukina Shogo, Throckmorton Peter E. Catalytic decomposition of carbonate esters of 1,3-diols. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2928—2931 (англ.).—При пиролизе (Ia—и; здесь и далее **а** R′ = CH_3; **б** R^3 = CH_3; **в** R = R^3 = R^4 = CH_3; **г** R′ = R^2 = CH_3, R^4 = $(CH_3)_2CH$; **д** R′ = R^2 = C_2H_5; **е** R′ = R^2 = CH_3; **ж** R′ = R^2 = $C_6H_5CH_2$; **з** R′ = C_2H_5, R^2 = C_6H_5, неуказанные R = H) в присутствии основных

катализаторов главными продуктами являются оксэтаны (IIа—з) и CO_2. В случае $R' = R^2 = H$ происходит превращение в аллиловые спирты, так из **Iа—г, и** образуются соответственно $CH_2{=}C(CH_3)CH_2OH$ (**III**), $CH_3CH{=}CHCH_2OH$ (**IV**), $(CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)OH$ (**V**), $(CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)_2CH_2OH$ (**VI**) и $CH_2{=}CHCH_2OH$ (**VII**), кроме того из **Iг** образуется $(CH_3)_2C{=}CH(CH_3)_2$ [у авторов $(CH_3)_2C{=}CHC_2H_5$ (**VIII**)], из **Iд** образуются $(C_2H_5)_2C{=}CH_2$ (**IX**) и CH_2O, а из **Iз** получают α-этилстирол (**X**), CH_2O и $C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)CHO$ (**XI**). Приведены механизмы р-ций, объясняющие образование перечисленных продуктов. Полимеры **Iд, е** (**XII, XIII**) реагируют так же, как и мономерные угольные эфиры. Смесь 1,0 моля соответствующего 1,3-диола и 1,1 моля $OC(OC_2H_5)_2$, в котором растворено 0,5 *г* Na, нагревают при 130—170° до прекращения отгонки спирта, извлекают C_6H_6 и получают (указан продукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С): **Iа**, —, 121—125/0,05, —; **б**, 60, 100—110/0.8, —; **в**, 76, 113—120/0,1, 97,5—98 (из лигр.-бзл.); **г**, 60, 132/2, —, $n^{20}D$ 1,4580; **д**, 67, 117—120/0,1, 44—45 (из лигр.-бзл.); **е**, 52, 120—125/0,2, 115 (из лигр.-бзл.); **ж**, 73, —, 227—229 (из лигр.-бзл.); **и**, 50, 90—110/0,2, 47—48 (из лигр.-бзл.). 10 *г* **Iд** и 2 *г* KCN нагревают в токе N_2 45 мин. при 235—250°, дистиллят повторно перегоняют над Na и получают **Iд**, выход 0,5 *г*, **IX**, выход 0,85 *г*, т. кип. 55—59°, $n^{20}D$ 1,3961, и **IIд**, выход 65%, т. кип. 139—141°, $n^{20}D$ 1,4230 С другими катализаторами выход **IIд** уменьшается (приведены катализатор, т-ра р-ции в °С и выход **IIд** в %): Al_2O_3 (щел.), 230—350, 58; $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, 180—220, 55; NaCN, 250—265, 46; K_2CO_3, 245—265, 45; Na_2CO_3, 255—260, 39; Ag_2CO_3, 240—260, 37; CH_3CH_2COOK, 240—250, 39; CHCOOK, 240—250, 24; $CH_3COON(CH_3)_4$, 240—250, 36; MgO, 275—300, 36; CaO, 235—280, 28; $NaOCH_3$, 210—300, 28 [примесь $(C_2H_5)_2C(CH_2OH)_2$ (**XIV**)]; KOH, 245—300, 34 (примесь **XIV**). Аналогично **IIд** получают (приведены исходное в-во, катализатор, т-ра р-ции в °С, полученные продукты, их выход, т. кип. в °С, $n^{20}D$): **Iа**, K_2CO_3, 205—240. **IIа**, 2, —, —, **III**, 20, 80—110, —, α-нафтилуретан (НУ), т. пл. 78—79°; **Iб**, K_2CO_3, 190—195, **IIб**, 15, —, —, **IV**, 71, 110—118, —, НУ, т. пл. 88°; **Iв**, K_2CO_3, 190—200, **IIв**, 10, —, —, **V**, 64, 120—130, —, НУ, т. пл. 82—84°; **Iг**, KCN, 245—265, **IIг**, 49, 135, 1,4157, **VI**, 16, 163—166, 1,4488, **VIII**, 5, 66—68, 1,3980; **XII** (т. пл. 60—64°), K_2CO_3, 230—280, **IIд**, 57, —, —; **Iе**, KCN, 230—240, **IIе**, 66, 80—81, 1,3950; **Iе**, K_2CO_3, 245—265, **IIе**, 45, —, —; **XIII** (т. пл. 71—91°), K_2CO_3, 200—230, **IIе**, 54, —, —; **Iж**, K_2CO_3, 200—210, **IIж**, 25, 135/0,1 *мм*, 1,5765; **Iз**, KCN, 200—210 (при 40 мин.), **X**, 20, 170—180, 1,5270, **IIз**, 6, 215—225, 1,5153, **XI**, 12, 225—228, 1,5195, семикарбазон, т. пл. 152—152,5°; **Iи**, K_2CO_3, 210—240, **VII**, 59, 95—96, 1.4132, НУ, т. пл. 107,5—108°. Для идентификации 0,1 *г* **X** окисляют 0,35 *г* $KMnO_4$ в 1 *мл* лед. CH_3COOH при ~20°, нейтрализуют, извлекают эфиром пропиофенон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 191—192°. 1,2 *г* **IIг** кипятят 35 час. с 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* тетрагидрофурана, разлагают 3 *мл* 20%-ной соды и получают 2,4-диметил-2-гексанол, выход 0,45 *г*, т. пл. 145—148°, $n^{20}D$ 1,4270; 3,5-динитробензоат, т. пл. 99—100°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 20, 80952.

Л. Виноград

9Ж133. **Реакции соединений фурана. XVIII. Ацетоксилирование ядра. XIX. Синтезы 2-метоксифурана и его 5-метил- и 5-метоксиметилпроизводных.** D'Alelio G. Frank, Williams Carl J., Jr, Wilson Christopher L. Reactions of furan compounds. **XVIII. Nuclear acetoxylation. XIX. Synthesis of 2-methoxyfuran and its 5-methyl- and 5-methoxymethyl derivatives.** «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 6, 1025—1028, 1028—1030 (англ.).—*XVIII*. Пиролиз 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофурана (**I**, **II** фуран), катализируемый к-тами, приводит к 2-ацетокси-**II** (**III**) и к $OCH_2CH{=}CHCO$ (**IV**). При действии Br_2, CH_3COOK в CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ на 2-метил-**II** (**V**), фурфурилацетат (**VI**), фурфуральдиацетат (**VII**) и 2-метоксиметил-**II** (**VIII**) получены соответственно 2-ацетокси-5-метил-**II** (**IX**), анемонин (**X**), 5-ацетоксиметилен-(**XI**) и 5-метоксиметилен-2-оксо-2,5-дигидро-**II** (**XII**) и смолы; промежуточно, вероятно, образуются производные **I**. 92 *г* **I** и 0,2 *г* $\beta\text{-}C_{10}H_7SO_3H$ (**XIII**) нагревают при 105°, дистиллят (52,7 *г*) повторно перегоняют и получают **IV**, выход 9%, т. кип. 85—95°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4666. 12,6 *г* **III** (т. кип. 59—60°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4467) и 0,01 *г* **XIII** нагревают 30 мин. при 100° и получают **IV**, выход 48%, т. кип. 56—70°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, CH_3COOH, выход 30%, т. кип. 49—62°/70 *мм*, $n^{20}D$ 1,3732, и $(CH_3CO)_2O$, выход 68%, т. кип. 62°/70 *мм*, 30°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,3892. К смеси 40 *г* Br_2, 51 *г* CH_3COOK, 100 *мл* CH_3COOH и 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют при —20° 40 *г* **III**, размешивают 1 час при 0°, нагревают до 80°, через 13 мин. отфильтровывают KBr, упаривают (70°/10—15 *мм*) р-рители, извлекают эфиром, перегоняют из колбы, покрытой CH_3COOK, и получают 2-оксо-5-ацетокси-2,5-дигидро-**II**, выход 64%, т. кип. 92—96°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4596. Аналогично получают (перечислены исходное в-во, кол-во в *г*, кол-во Br_2 и CH_3COOK в *г* и CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в *мл*, продукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$): **V**, 82, 160, 205, 400, 600, **VIII**, 6,1, 72—73/10, —, —; **VI**, 114, 160, 205, 400, 600, **VII**, 1,6, —, 48,0—48,4, и **X**, 4,9, 142—142,5, —, аддукт с малеиновым ангидридом (**XIV**), т. пл. 127—130°; **VII**, 50, 80, 100, 400, 600 (1 час при 80°), **XI**, 21—24, —, —, —; **VIII**, 28, 40, 51,5, —, 150, **XII**, 6,4, 51—52/3, —, 1,4743. 0,648 *г* **IX** обрабатывают 0,45 *г* **XIV** и получают 3-ацетокси-6-метил-3,6-этокси-Δ^4-тетрагидрофталевый ангидрид, т. пл. 149,8—150° (из бзл.-петр. эф., 9 : 1). Аналогично из 0,54 *г* **IX** и 0,3 *г* фумаронитрила получают 3-ацетокси-6-метил-3,6-эпокси-Δ^4-тетрагидрофталонитрил, т. пл. 130,0—130,4° (из бзл.-петр. эф.). 1 *г* **XI** обрабатывают 4 *г* CrO_3 в 40 *мл* CH_3COOH, через 24 часа при 20° упаривают р-ритель, извлекают эфиром, добавляют 0,5 *мл* $C_6H_5NH_2$ и получают дианилид **XIV**, т. пл. 186—188°.

XIX. Путем нагревания 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана (**XV**), 2-метил-**XV** (**XVI**) и 2-метоксиметил-**XV** (**XVII**) в дибутил-(**XVIII**) и диоктилфталате (**XIX**) в присутствии **XIII** или *o*-фосфорной к-ты (**XX**) получены 2-метоксифуран (**XXI**), 5-метил-**XXI** (**XXII**) и 5-метоксиметил-**XXI** (**XXIII**). **XXII** и **XXIII** превращены соответственно в 6-метил-(**XXIV**) и 6-метоксиметил-3-метокси-3,6-этокси-Δ^4-тетрагидрофталевый ангидрид (**XXV**). Ароматизация **XXIV** приводит к 3-метокси-6-метилфталевому ангидриду (**XXVI**). Исходные **XV**—**XVII** получены согласно описанному (Clauson-Kaas и др., Acta Chem. Scand., 1952, **6**, 545, 556). Р-р 1,2 *г* NH_4Br и 17,3 *г* **II** в 60 *мл* CH_3OH подвергают при [...] электролизу (анод и катод из графита, 16 *а/час*), выливают на р-р 1 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH, перегоняют и получают **XV**, выход 72%, т. кип. 159—165°, $n^{20}D$ 1,4316. Аналогично получают (указаны исходное в-во, кол-во в *г*, кол-во NH_4Br в *г* и CH_3OH в *мл*, продукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **V**, 29,5, 2,2, 48, **XVI**, [...] 86—91/55, $n^{20}D$ 1,4304; **VIII**, 28, 1,2, 48, **XVIII**, 72, 90—94/9, $n^{18}D$ 1,4412. В смесь 25 *мл* **XVIII** и **XIII**, нагретую до 220—250°, вносят по каплям 99 *г* **XV**, дистиллят (82,2 *г*, т. кип. 60—140°) обрабатывают насыщ. р-ром $CaCl_2$, извлекают эфиром **XXI**, выход 50,8%, т. кип. 90—110°, $n^{20}D$ 1,4522. Смесь 25 *г* **XVI**, 0,1 *г* **XIII** и 0,2 *г* CH_3-COOH вносят по каплям в 25 *мл* сильно нагретого **XIX**, дистиллят (22,2 *г*, т. кип. 125°/750 *мм*) обрабатывают

как описано выше, и получают **XXII**, выход 28%, т. кип. 136—137°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600, и **XVI**, выход 7,2 *г*. Смесь 23,3 *г* **XVII** и 0,5 *г* **XX** вносят по каплям в нагретую до 230° смесь 0,25 *г* **XX** и 11 *г* **XIX**, дистиллят (17,1 *г*, т. кип. 60—105°) обрабатывают как описано выше и получают **XXIII**, выход 23%, т. кип. 93—100°/60 *мм*, $n^{21}D$ 1,4620. К р-ру 0,5 *г* **XIV** в 0,6 *г* **XXII** добавляют 3 *мл* C_6H_6, осаждают петр. эфиром **XXIV**, выход 62%, т. пл. 133—135°. Аналогично из **XXIII** получают **XXV**, выход 14%, т. пл. 95—97°. 0,5 *г* **XXIV** растворяют при нагревании в 2 *мл* CH_3OH и получают **XXVI**, выход 75%, т. пл. 186—187°. 0,1 *г* **XXIV** нагревают 10 мин. при 25° с 3 *мл* **XX**, выливают в воду и получают **XXVI**, выход 20%. Сообщение XVII см. РЖХим, 1960, № 5, 17757.

Л. Виноград

9Ж134. Необычная перегруппировка Чэпмена. Schulenberg John W., Archer S. An abnormal Chapman rearrangement. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 2035—2038 (англ.).—Пиролиз N-фенилбензимино-*о*-(карбометоксиметил)-фенилового эфира (**I**), полученного из $C_6H_5C(Cl){=}NC_6H_5$ (**II**) и *о*-$HOC_6H_4CH_2CO$-OCH_3 (**III**, **IV** к-та), кроме нормального продукта перегруппировки Чэпмена — метилового эфира *о*-(N-бензоиланилино)-фенилуксусной к-ты (**V**, **VI** к-та), дает также 3-бензанилимино-2-(3Н)-бензфуранон (**VII**). Строение **V** подтверждено превращением в N-фенилоксиндол (**VIII**) и **VI**. Гидролиз **VII** приводит к C_6H_5-NH_2, 2'-оксидезоксибензоину (**IX**), 2-фенилбензофурану (**X**) и 3-карбокси-**X** (**XI**). **XI** получен также из 3-бензоил-2-(3Н)-бензофуранона (**XII**). Осуществлен встречный синтез **VII** из изокумаранона (**XIII**), а также из **I** при низкой т-ре. Предложен механизм образования **V** и **VII**. Из *о*-$CH_3OC_6H_4CHO$ известным методом (Levine J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1930) получают **IV**, т. кип. 90—94°/0,1 *мм*. **XIV** нагревают до прекращения отгонки воды, перегоняют и получают **XIII**, выход 57%, т. кип. 131—134°/22 *мм*, т. пл. 47,5—49,5° (из эф.-гексана). 20,1 *г* **XIII** кипятят 5 час. с 200 *мл* р-ра HCl в CH_3OH, упаривают и получают **III**, выход 84%, т. пл. 71—73° (из эф.-пентана). Смесь 296 *г* бензанилида и 312 *г* PCl_5 кипятят 2 часа и получают **II**, выход 94%, т. кип. 115—120°/0,3 *мм*, т. пл. 38—40°. К р-ру 27 *г* CH_3ONa в 600 *мл* CH_3OH добавляют 83 *г* **III** и р-р 108 *г* **II** в 150 *мл* эфира, через 16 час. упаривают в вакууме, разбавляют водой и получают **I**, выход 74%, т. пл. 103—105° (из изопропанола). Р-р **I** в спирте гидрируют над 10%-ным Pd/C, отфильтровывают катализатор, подкисляют спирт. HCl и получают хлоргидрат N-фенилбензиламина, т. пл. 212—215°. **I** кипятят 10 мин. с конц. HCl и получают *о*-бензоилоксифенацилуксусную к-ту, т. пл. 141—143° (из хлф.-гексана). 25 *г* **I** нагревают 45 мин. при 268° (баня из кипящего дибензила), разбавляют 75 *мл* спирта и получают **VII**, выход 29%, т. пл. 210—213° (из хлф.-этилацетата), в парах определяют CH_3OH в виде *п*-нитробензоата, маточный р-р охлаждают и получают **V**, выход 29%, т. пл. 132,5—134,5° (из сп.). При очистке **VII** выделяют также 10—25% неидентифицированного продукта с т. пл. 223,5—225,0° (из этилацетата). 0,5 *г* **V** и 3 *г* KOH кипятят 3 часа с 7 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH, подкисляют, нагревают при ~100° и таким образом циклизуют *о*-анилинофенилуксусную к-ту в **VIII**, т. пл. 115—118° (из водн. сп.). Р-р 6,9 *г* **V** и 1,08 *г* CH_3ONa в 50 *мл* CH_3OH и 20 *мл* воды кипятят 2 часа, подкисляют и получают **VI**, выход 58%, т. пл. 155,5—157° (из этилацетата-гексана). К р-ру 1,66 *г* **VI** в 5 *мл* $CHCl_3$ добавляют 5 *мл* $SOCl_2$, кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, растворяют в 10 *мл* $C_6H_5NO_2$, смешивают с 2 *г* $AlCl_3$ в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$, разлагают льдом и HCl, извлекают $CHCl_3$ **VIII**. Р-р 662 *мг* **VI** в 5 *мл* $CHCl_3$ кипятят 30 мин. с 3 *мл* $SOCl_2$, хлорангидрид кипятят 30 мин. с 15 *мл* CH_3OH и получают **V**, выход 65%. 3 *г* **V** и 4 *г* KOH кипятят 1 час в 15 *мл* воды и 45 *мл* CH_3OH, извлекают эфиром, затем водн. р-ром HCl и получают C_6H_5-NH_2; хлоргидрат, т. пл. 197—199°; из эфирного слоя выделяют **IX**, т. пл. 127,5—131,5° (из этилацетата-гексана); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 197—198,5° (из сп.). При более продолжительном действии HCl получают только **X**. Кипятят 1 час **IX** с CH_3J и CH_3ONa в спирте и получают метиловый эфир **IX**; ДНФГ, т. пл. 177,5—179° (из сп.). Р-р 1 *г* бензоата **IX** (**XIV**) в 3 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, извлекают эфиром **IX**. К смеси 212 *мг* **IX** и 5 *мл* 10%-ного NaOH добавляют 0,15 *мл* C_6H_5COCl и получают **XIV**, т. пл. 103—105° (из сп.). К р-ру 0,1 *г* **IX** в 5 *мл* CH_3COOH добавляют HCl, нагревают 10 мин. при ~100°, разбавляют водой и получают **X**, т. пл. 119,5—121° (из сп.). 1 *г* **VII** кипятят 5 час. с 25 *мл* 48%-ной HBr и 25 спирта и получают **XI**, т. пл. 194,5—197° (из гептана); при замене HBr на HCl (150 мин.) получают кроме того **X**. 1 *г* **XII** кипятят 1 час с 35 *мл* спирта и 25 *мл* конц. HCl и получают **XI**. 20,1 *г* **XIII** и 32,4 *г* **II** медленно нагревают до 240° и получают **VII**, выход 60%. К р-ру 3,45 *г* **I** в 50 *мл* C_6H_6 добавляют 1 *г* CH_3ONa, кипятят 90 мин., подкисляют, извлекают C_6H_6 **VII**, выход 56%. Приведены ИК- и УФ-максимумы полученных в-в.

Л. Виноград

9Ж135. Дегидрирование 4Н-производных пирана, катализированное радикалами трифенилфеноксила. Dimroth K., Wolf K. H. Triphenylphenoxyl-katalysierte Dehydrierung von 4H-Pyran-Derivaten. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 21, 777—778 (нем.).—При дегидрировании щел. р-ром ферроцианата 4Н-производных пирана (**Iа—г**, где **а** R = C_6H_5, R′ = H, R″ = NO_2; **б** R = C_6H_5, R′ = R″ = $COCH_3$; **в** R = C_6H_5, R′ = H, R″ = C_6H_5; **г** R = CH_3, R′ = R″ = CN), содержащих при C_4-углеводородном радикале хотя бы один Н, в присутствии 1—2 мол.% **2,4,6-трифенилфенола получены** соответствующие дегидропираны (**IIа—г**) с выходами 73—87%, т. пл. 170—171, 123, 137—138, 190—192° соответственно. С сильными к-тами **IIа, б, г** образуют соли пирилия, а при действии CH_3NH_2 превращаются в **IIIа, б, г**, т. пл. 243—245, 220—222, 307—310° соответственно. При окислении дибензила в тех же условиях получен стильбен.

В. Титов

9Ж136. δ-Лактоны и δ-лактамы. XXII. Нитрование 5,6-дизамещенных пиронов-2. Шушерина Н. П., Дмитриева Н. Д., Козлова Т. Ф., Левина Р. Я. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 2829—2832.—При нитровании 70%-ной HNO_3 в присутствии H_2SO_4 5,6-диметилпирона-2 (**I**) и 5,6-циклогексанопирона-2 (**II**) образуются соответственно 3-нитро-5,6-диметилпирон-2 (**III**) и 3-нитро-5,6-циклогексанопирон-2 (**IV**) (5,6-циклопентанопирон-2 в этих условиях осмоляется), а при нитровании 6-метил-5-фенилпирона-2 (**V**) и 5-метил-6-фенилпирона-2 (**VI**) соответственно образуются 6-метил-5-(*п*-нитрофенил)-пирон-2 (**VII**) и 5-метил-6-(*п*-нитрофенил)-пирон-2 (**VIII**). Положение нитрогруппы в **VII** и **VIII** доказано окислением их в *п*-$NO_2C_6H_4COOH$ (**IX**). Нитрование **V** и **VI** дымящейся HNO_3 также приводит к **VII** и **VIII**, последний в этих условиях неустойчив и окисляется с выходом 75% до **IX**. Показано, что нитропироны инертны в р-ции диенового синтеза. К р-ру пирона-2 в охлажд. конц. H_2SO_4 по каплям прибавляют 70%-ную HNO_3 при нужной т-ре и после перемешивания 2 часа при 0—3° выливают на лед. Получены следующие в-ва (приведены исходный пирон, его кол-во в *г*, кол-во H_2SO_4 в *мл*, кол-во HNO_3 в *г*, т-ра р-ции в °С, нитропирон, выход в %, т. пл. в °С): **II**, 5, 15, 4,7, —3 до —5, **IV** 50, 86—87 (из сп.); **I**, 1,9, 5,5, 2, 1—3, **III**, 37, 96—97 (петр. эф.-C_6H_6); **V**, 0,5, 2, 0,6, —5 до —3, **VII**, 84, 152—153 (из сп.); **VI**, 1,16, 4, 1,2, —5 до —3, **VIII**, 79, 188—189 (из сп.). Окислением **VII** и **VIII**

р-ром $KMnO_4$ в течение 4 час. получена **IX**, выход 96—98%, т. пл. 237—238°. Из 0,5 *г* **V** и 0,6 *г* дымящейся HNO_3 получен **VII**, выход 80%. При нагревании 4 часа **IV** и малеинового ангидрида был выделен исходный **IV**. Сообщение XXI см. РЖХим, 1961, 6Ж198. Б. Грибов

9Ж137. **С-алкилирование основаниями Манниха моноциклических фенолов.** Friedrich K., Kreuschner H. C-Alkylierungen mit Mannich-Basen monocyclischer Phenole. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 21, 780 (нем.).—Реакцией йодметилатов оснований Манниха фенолов (I) с этокси-Mg-малоновым эфиром (II) получены (III). Алкилирование этокси-Mg-формамидомалонового эфира дает DL-*o*-тирозин. Действием йодметилата 4-(диметиламинометил)-фенола на **II** получена трудно очищаемая β-(4-оксифенил)-пропионовая к-та. Смесь 0,1 моля I с II кипятят в C_6H_5Cl, отгоняют триметиламин, разлагают разб. HCl-к-той (1 : 1), из органич. слоя отгоняют р-ритель и малоновый эфир и получают III (указаны R, R′, время р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °C): H, H, 10, 52,3, 53—55; CH_3, H, 8, 59,8, 88—90; CH_3, CH_3, 15, 74,5, 88—89; $COOC_2H_5$, H, 8, 35, 104—106. В. Титов

9Ж138. **О 5,6-диоксифлаваноне.** Chopin Jean, Bouillant Marie-Louise, Chadenson Michèle. Sur la dihydroxy-5,6 flavanone. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 8, 1021—1023 (франц.).—Конденсацией 2,5-диокси-6-метоксиацетофенона с C_6H_5CHO с последующей циклизацией промежуточного халкона получен 5-метокси-6-оксифлаванон (I), т. пл. 153—154°, который при действии $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне дает 5,6-диметоксифлаванон (II). Деметилирование I $AlCl_3$ в безводн. эфире. приводит не к 5,8-диоксифлаванону (III), а к 5,6-диоксифлаванону (IV), т. пл. 158°. Это подтверждается смешанной пробой плавления и определением R_f III и IV в системе петр. эфир + C_6H_6 + + CH_3OH. При обработке **IV** эквимолярным кол-вом $(CH_3)_2SO_4$ получен **II**; с избытком $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии водн. Na_2CO_3 образуется 2,3,6-триметоксихалкон, т. пл. 98°. Прямую изомеризацию **IV** в **III** осуществить также не удалось [нагревание со спирт. C_2H_5ONa в атмосфере N_2 или кипячение 1 час со смесью (1 : 1) HBr (к-та) + $(CH_3CO)_2O$]. Эта устойчивость к перегруппировкам характерна и для большинства эфиров **III** и **IV**. Деметилирование 5-окси-6-метокси- и 5-окси-8-метоксифлаванонов действием HBr (к-ты) приводит исключительно к **IV** или соответственно к **III** со следами **IV**. В тех же условиях **II** дает **IV** с примесью **III**. Однако, I при обработке HBr (к-той) превращается в **III** и **IV** в почти равных кол-вах. В этом случае с заметной скоростью протекает и параллельная р-ция расщепления гетероциклич. кольца. С. Суминов

9Ж139. **Полимеризация флаванов. Часть III. Действие тетраацетата свинца на флаваны.** Bokadia M. M., Brown B. R., Cummings W. Polymerisation of flavans. Part III. The action of lead tetra-acetate on flavans. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3308—3313 (англ.).—В связи с исследованием структуры полимеров, образующихся при полимеризации флаванов, изучалось окисление последних в мягких условиях. Избранный метод — действие тетраацетата свинца в уксусной к-те при 80° был предварительно проверен на 4-метоксидифенилметане и в результате получен (после гидролиза) α-*n*-метоксифенилбензиловый спирт. Флаваны первоначально реагируют в положении 4, превращаются в ацетоксипроизводные и после гидролиза в флаван-4α-олы. Аналогичным образом были получены соответствующие метоксипроизводные. Выходы спиртов снижаются с увеличением степени замещения метоксильными группами в ядре флавана. Это, по-видимому, объясняется побочными р-циями, обусловленными действием тетраацетата свинца на углерод в положении 2, а также одновременно на метоксильную группу и бензольное кольцо. Флаван-3,4-диолы (лейкоантоцианидины) расщепляются с образованием небольших кол-в бензальдегида и салицилового альдегида и соединения, которому приписывается строение 2-формил-2,3-дигидро-3-окси-2-фенилбензофурана. Флаван-2,3-диолы не дают в аналогичных условиях дибензофуранов, что дает возможность на основании изучения продуктов р-ции отличить друг от друга диолы обоих типов. Часть II см. РЖХим, 1959, № 13, 45831. Н. Мотовилова

9Ж140. **Изучение 3-ацилкатехинов. II. Новый синтез 8-оксифлавона.** Awad W. I., El-Neweihy M. F., Selim S. F. Studies on 3-acylcatechols. II. A new synthesis of 8-hydroxyflavone. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1333—1336 (англ.).—По методу, предложенному ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1959, № 13, 45796), получен ряд 3-ацилпирокатехинов 3-$RCOC_6H_3(OH)_2$-1,2 [**Iа—г**, где **а** R = $(CH_3)_2CHCH_2$, **б** R = C_6H_5, **в** R = *n*-HOC_6H_4, **г** R = *n*-ClC_6H_4], строение которых подтверждается цветными р-циями и изучением ИК-спектров. Сделан вывод о наличии заметных внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей в кристаллах I. Соединение **Iа** неидентично с в-вом, ранее выделенным при перегруппировке Фриса и описанным под этим названием (см. Miller E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 7). Р-ция **I** (R = CH_3) с *n*-RC_6H_4CHO приводит к халконам *n*-$RC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_3(OH)_2$-2,3 (**IIа—в, где а** R = H, **б** R = CH_3O, **в** R = Cl), переведенных действием H_2SO_4 и SeO_2 в соответствующие R′-8-оксифлаваноны (**IIIа—в**) и 8-оксифлавон (**IVа**). **IVа** также синтезирован конденсацией 2,3-диметоксиацетофенона (**V**) и этилбензоата с последующим деметилированием и циклизацией. К р-ру *изо*-C_4H_9MgJ (из 13,4 *г* *изо*-C_4H_9J и 1,8 *г* Mg) при охлаждении добавляют 10 *г* 2,3-диметоксибензальдегида (**VI**) и, как описано ранее, получают 2,3-диметоксифенилизобутилкарбинол (**VII**), выход 9,7 *г*, т. кип. 118—120°/0,5 *мм*. К смеси 18 *г* $K_2Cr_2O_7$, 90 *мл* воды и 8,2 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 9 *г* **VII**, перегоняют с паром, дистиллят экстрагируют эфиром и получают 2,3-диметоксиизовалерофенон (**VIII**), выход 5,3 *г*, т. кип. 130°/3 *мм*. 6 *г* **VIII** в р-ре 25 *г* HJ (к-ты) (*d* 1,71) и равного объема лед. CH_3COOH кипятят 6 час. и получают **Iа**, выход 4,6 *г*, т. пл. 48° (из петр. эф.). Аналогично из 10 *г* **VI**, 138 *г* *n*-ClC_6H_4Br и 1,8 *г* Mg получают 2,3-диметоксифенил-4′-хлорфенилкарбинол, выход 18,1 *г*, т. кип. 220—225°/7—8 *мм*, окислением 5 *г* которого р-ром бихромата (из 10 *г* $K_2Cr_2O_7$, 50 *мл* воды и 48 *мл* H_2SO_4) синтезируют 2,3-диметокси-4′-хлорбензофенон (**IX**), выход 4,2 *г*, т. кип. 130—132°/3 *мм*. Деметилированием 4 *г* **IX** получают **Iг**, выход 2,9 *г*, т. пл. 115° (из петр. эф.). **III** получены двумя методами. Метод А. К теплому р-ру 1 *г* **I** (R = CH_3) и 0,5 *г* C_6H_5CHO в 12,5 *мл* спирта добавляют по каплям 12,5 *мл* 30%-ной NaOH, через 10—15 мин. добавляют лед и разб. к-ту, экстрагируют эфиром, эфирный р-р выпаривают, остаток обрабатывают CH_3OH и получают **IIIа**, выход 0,62 *г*, т. пл. 192° (из сп.). Из маточных р-ров действием воды (0°, 48 час.) выделяют **IIа**, выход 0,4 *г*, т. пл. 151° (из петр. эф.). Метод Б. К р-ру 0,2 *г* Na в 15 *мл* спирта добавляют H_2SO_4, кипятят 8 час., спирт упаривают и получают **IIIа**, выход 0,16 *г*. Смесь 1 *г* **IIIа**, 1 *г* SeO_2 и 30 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятят 12 час., фильтруют горячей, р-ритель отгоняют с паром, отделяют **IVа**, выход 0,35 *г*, т. пл. 245°. По методу А р-цией 1 *г* **I** (R = CH_3), 0,5 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ или *n*-ClC_6H_4CHO в 12,5 *мл* спирта и 0,5 *мл* щелочи получают **IIб**, выход 0,7 *г*, т. пл. 171° (из петр. эф.), и из *n*-ClC_6H_4CHO получают **IIв**, выход 0,6 *г*, т. пл. 141° (из петр. эф.). По методу Б из 0,2 *г* **IIб** получен **IIIб**, выход 0,15 *г*, т. пл. 183° (из петр. эф.), и из **IIв** получен

IIIв, выход 0,19 *г*, т. пл. 178° (из петр. эф.). Смесь 5 *г* **V**, 5 *г* Na и 100 *мл* $C_6H_5COOC_2H_5$ кипятят 6 час., обрабатывают 10 *мл* CH_3OH, а затем CH_3COOH, через ~16 час. отгоняют с паром р-ритель, экстрагируют эфиром и получают продукт конденсации, выход 8 *г*, т. кип. 220—225°/2 *мм*, 3 *г* которого кипятят 10 час. с 30 *мл* HJ (к-ты) (*d* 1,71) и 30 *мл* лед. CH_3COOH, выливают на лед, экстрагируют эфиром, упаривают эфирный р-р, остаток обрабатывают петр. эфиром и получают **IVа**, выход 2,2 *г*. С. Суминов

9Ж141. **Хромоны и флавоны. Часть II. Ацилирование по Костанецкому-Робинсону некоторых йодпроизводных 2,4- и 2,6-диоксиацетофенона.** Shah M. V., Sethna Suresh. Chromones and flavones. Part II. Kostanecki — Robinson acylation of some iodo-derivatives of 2,4- and 2,6-dihydroxyacetophenone. «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 3899—3901 (англ.).—Ацилированием по Костанецкому — Робинсону йодпроизводных ацетофенона (**Iа—г**) с последующим гидролизом получены соответствующие хромоны (**IIа—г**) и флавоны (**IIIа—в**). Смесь 1 *г* **I** и 5 *г* безводн. CH_3COONa в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 6 час. при 155—160°, выливают в воду и получают ацетат **II**. Аналогично из 2 *г* **I**, 1 *г*

Неуказанные R всюду H; **Iа**, **IIа** $R = R^2 = OH$, $R^1 = J$; **б** $R = R^2 = OH$, $R^3 = J$; **в** $R = R^2 = OH$, $R^1 = R^3 = J$; **г** $R = R^4 = OH$, $R^1 = R^3 = J$; **IIIа** R = R[illegible] = OH, $R^1 = J$; $R^5 = COC_6H_5$; **б** $R = R^2 = OH$, $R^3 = J$, $R^5 = COC_6H_5$; **в** $R = R^4 = OH$, $R^1 = R^3 = J$, $R^5 = COC_6H_5$; **г** $R^1 = R^3 = J$, $R^4 = OH$; **д** $R^1 = J$, $R^2 = OH$; **е** $R^1 = R^3 = J$, $R^2 = OH$; **ж** $R^1 = R^3 = J$, $R^2 = OH$, $R^5 = COC_6H_5$

безводн. C_6H_5COONa и 20 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ получают бензоат **III**. Р-р ацетата **II** или бензоата **III** в конц. H_2SO_4 выдерживают при ~20° 4—16 час., выливают на лед и получают [указано в-во, т. пл. в °C (из CH_3COOH), ацильное производное, т. пл. в °C, т. пл. в °C, метилового эфира (МЭ)]: **IIа**, 240, ацетат, 190—191 (из CH_3COOH), 164; **б**, 253—254, ацетат, 149 (из CH_3COOH), 177—178; **в**, 234, ацетат, 230—231 (из CH_3COOH), 210—211; **г**, 219, ацетат, 175—176 (из CH_3COOH), 213—214; **IIIа**, 246, —, —, 235—236; **б**, 303, —, —, 273—274; **в**, 228, бензоат, 235 (из сп.), 198—199. Йодированием соответствующих в-в получены следующие флавоны (**IIIг—ж**) (указаны **III**, т. пл. в °C, т. пл. в °C МЭ): **г**, 252, 246; **д**, 230, 210—211; **е**, 282—283, 198—199; **ж**, 208, 238—239. Аналогично получен **Iг**, т. пл. 133°; МЭ, т. пл. 83—84°. Часть I см. РЖХим, 1960, № 13, 51984. Р. Журин

9Ж142. **Оксепины. I. Получение 2,3-дигидрооксепина и 2,3-дигидро-6-хлороксепина.** Schweizer Edward E., Parham William E. Oxepines. I. Preparation of 2,3-Dihydrooxepine and 2,3-dihydro-6-chlorooxepine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 15, 4085—4087 (англ.).—Разработан двухстадийный синтез 2,3-дигидрооксепина (**Iа**) и его 6-хлорзамещ. (**Iб**). Р-ция дигидропирана (**II**) с дихлоркарбенионом приводит к 2-окса-7,7-дихлорноркарану (**III**), строение которого подтверждается восстановлением в 2-оксаноркаран (**IV**), т. кип. 122°, $n^{25}D$ 1,4488. При нагревании с хинолином (**V**) или мягком пиролизе **III** превращается в **Iб**; выше 150° **Iб** полимеризуется. Структура **Iб** доказана гидрированием до гексанола-1. Предложен механизм образования **Iб** из **III**. Взаимодействие **II** с хлоркарбеном дает рацемич. смесь *эндо*- и *экзо*-2-окса-7-хлорноркаранов (**VIа—б**). Пиролизом **VIб** получен **Iа**; **VIа** не изменяется при перегонке с **V**. Восстановлением **VI** и **Iа** получены соответственно **IV** и оксепан (**VII**). 0,86 моля $CCl_3COOC_2H_5$ добавляют к охлажд. (0—5°) смеси 0,8 моля сухого **II**, 600 *мл* C_5H_{12} и 0,92 моля CH_3ONa, перемешивают в атмосфере N_2 24 часа, добавляют 200 *мл* воды, экстрагируют петр. эфиром и перегонкой выделяют **III**, выход 75%, т. кип. 50°/1 *мм*, 76—74°/9—8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4975. К р-ру 0,25 *г-атома* Na в ~45 *мл* жидкого NH_3 прибавляют по каплям 0,039 моля **III** в 20 *мл* сухого эфира за 2 часа, а затем 50 *мл* эфира с одновременной отгонкой NH_3, осторожно добавляют 1 *мл* CH_3OH и 50 *мл* воды и из органич. слоя получают **IV**, выход 1,38 *г*, т. кип. 122°, $n^{25}D$ 1,4488. 0,06 моля **II** и 18 *г* перегнанного **V** нагревают 45 мин. при 145°/78 *мм* и одновременно отгоняют через колонку **Iб**, выход 83%, т. кип. 75°/25 *мм*, 103—107°/78 *мм*, $n^{25}D$ 1,5166. 3,54 моля C_4H_9Li в C_7H_{16} при т-ре от —10 до —20° прибавляют 4 часа к смеси 4,5 моля **II** и 4,5 моля CH_2Cl_2, выдерживают при ~20° ~16 час., добавляют 600 *мл* воды и петр. эфиром извлекают смесь **VI**, выход 28%, т. кип. 45°/3 *мм* — 48°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4798—1,4879, которую фракционированием разделяют на **VIа**, т. кип. 34°/1,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4765, и **VIб**, т. кип. 48°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4873. Из 4 *г* **VI** и 1,2 *г* Na в 25 *мл* жидкого NH_3 обычным образом получен **IV**, выход 2,15 *г*. 20 *г* **V** и 0,075 моля **VIб** нагревают при 150°/156 *мм* и, как обычно, получают **Iб**, выход 74%, т. кип 61°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4965. Гидрируют **Iа** над PtO_2 до поглощения 2 молей H_2 и получают **VII**, выход 89% т. кип. 121°/741 *мм*, $n^{25}D$ 1,4351. Приведены данные по ИК-спектрам и спектрам ядерного магнитного резонанса **I** и **VI**. С. Суминов

9Ж143. **Синтез алкил-*м*-диоксанов алифатического ряда.** Кулиев А. М., Зульфугарова А. Г. «Азэрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 3, 19—23 (рез. азерб.).—Из алкенов получены алкил-*м*-диоксаны $CH_2OCH(R)CH_2CH_2O$ (**Iа—г**, где **а** $R = C_4H_9$, **б** $R = C_5H_{11}$, **в** $R = C_6H_{13}$, **г** $R = C_7H_{15}$). Дегидратацией $C_6H_{13}OH$, $C_7H_{15}OH$, $C_8H_{17}OH$ и $C_9H_{19}OH$ над Al_2O_3 при 380—420° получены соответствующие алкены (приведены алкен, т. кип. в °C, $n^{20}D$, ϱ_4^{20}): гексен-1, 63, 1,3882, 0,6732; гептен-1, 93, 1,3990, 0,6973; октен-1, 122, 1,4090, 0,7150; нонен-1, 146, 1,4146, 0,7301. Смесь 1 ч. соответствующего алкена и 4—5 ч. формалина нагревают 5—6 час. при 95—100°, прибавляя по каплям 8—10 *мл* конц. HCl-к-ты, и из органич. слоя получают (приведены **I**, выход в %, т. кип. в °C/2—4 *мм*, $n^{20}D$, ϱ_4^{20}): **а**, 30, 46—50, 1,4475, 0,9542; **б**, 25, 66—68, 1,4484, 0,9530; **в**, 25, 75—77, 1,4496, 0,9513; **г**, 20, 80—85, 1,4544, 0,9409. О. Лишенок

9Ж144. **Алкилперекиси. XXIV. Структура перекиси окиси мезитила.** Rieche Alfred, Schmitz Ernst, Gründemann Egon. Alkylperoxyde. XXIV. Die Struktur des Mesityloxydperoxyds. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 11, 2443—2448 (нем.).—Синтезом из 3-окси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолана (**I**) и 3-гидроперекиси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолана (**II**) установлено, что перекись окиси мезитила содержит на 2 молекулы окиси мезитила (**III**) 3 перекисные группы и соответствует ф-ле

(**IV**). Строение **II** подтверждено р-цией с 1-метил-6,8-динитро-2-этокси-1,2-дигидрохинолином (**V**). 0,2 моля $(CH_3)C(OH)CH_2COCH_3$ смешивают при ~20° с 0,3 моля 30%-ной H_2O_2 и 100 *мл* H_2SO_4 и после стояния 4 недели получают **IV**, выход 49,3%, т. пл. 122° (из бзн.). Смесь 0,05 моля **I** с 0,025 моля 84%-ной H_2O_2 прибавляют по каплям при 20—30° к 1 *мл* 70%-ной H_2SO_4, выдерживают 1 час и отфильтровывают **IV**, выход 75%. Аналогично получают **IV** из смеси 1,32 *г* **I** и 0,01 моля **II** (0°), выход 80%. 2 моля **III** смешивают при —10° с 20 *мл* 30%-ной NaOH и прибавляют при 0 — —5° 400 *г* 30%-ной H_2O_2, выдерживают 12 час., экстрагируют

C_6H_6 и получают **I**, выход 34%, т. кип. 76—80°/15 *мм*, $n^{21}D$ 1,4332. 0,2 моля **I** смешивают при 20° с молярным кол-вом CH_2N_2 в 1 *л цикло*-C_6H_{11}, выдерживают 24 часа и получают метиловый эфир **I**, выход 69%, т. кип. 59—60°/27 *мм*, $n^{21}D$ 1,4178. К смеси 0,1 моля **I** и 70 *мл* 1,4 н. C_2H_5OOH прибавляют 10 *мл* 70%-ной H_2SO_4, выдерживают 7 час. и из органич. слоя получают 3-этилперокси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолан, выход 56,8%, т. кип. 76—82°/22 *мм*, $n^{21}D$ 1,4224. Аналогично из 9 *г трет*-C_4H_9OOH в 20 *мл* 5 н. H_2SO_4 (6 час.) получен 3-*трет*-бутилперокси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолан, выход 57%, т. кип. 79—80,5°/14 *мм*, $n^{21}D$ 1,4280, и из $(CH_3)_2C(OOH)C_6H_5$ (упаривают в вакууме до 100°/0,01 *мм*) получают 3-кумилперокси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолан, выход 40%, $n^{21}D$ 1,4955. К смеси 10,3 *г* **I** и 18 *г* 30%-ной H_2O_2 прибавляют по каплям за 20 мин. при —5° 8 *мл* 70%-ной H_2SO_4, выдерживают 5 мин., экстрагируют C_6H_6 и получают **II**, выход 66%, т. кип. 47—49°/0,03 *мм*, т. пл. 19°, $n^{20}D$ 1,4397. Из **II** и **V** получено в-во (**VI**), выход 62%, т. разл. 134°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 12, 47647. О. Лишенок

9Ж145. Гетероциклически замещенный 1-метилциклогексен-1-он-3. Segel Karl-Heinz. Heterocyclisch substit. 1-Methyl-cyclohexen-(1)-one-(3). «Chem. Ber.», 1960, 93, № 11, 2529—2533 (нем.).—Из фурфурола (**I**) и тиофенальдегида-2 (**II**) с $CH_3COOC_2H_5$ (**III**) и $NH(C_2H_5)_2$ (**IV**) получены 5-(фурил-2)-(**V**) и 5-(тиенил-2)-6-карбэтокси-1-метилциклогексен-1-он-3 (**VI**), декарбоксилирование которых приводит к образованию 5-(фурил-2)-(**VII**) и 5-(тиенил-2)-метилциклогексен-1-она-3 (**VIII**). 0,5 моля **III** и 0,25 моля **I** смешивают с 1 *мл* **IV**, выдерживают 2 дня при 50—60° и получают масло, т. кип. 184—190°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5169, по охлаждении которого выделяют **V**, выход 54—56%, т. пл. 72,7—73,2° (из CH_3OH), $n^{75}D$ 1,4926, $n^{70}D$ 1,4950; семикарбазон (СК), т. пл. 180—184° (из CH_3OH); 4-фенилсемикарбазон (ФС), т. пл. 170,5—172,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 169—171° (из CH_3OH). Аналогично из **II** (т. кип. 81—82°/17 *мм*) получают **VI**, выход 85%, т. кип. 206—214°/10 *мм*, т. пл. 89—90° (из эф.), $n^{20}D$ 1,5489, $n^{60}D$ 1,5325, d_4^{20} 1,793; СК, т. пл. 150—151°; ФС, т. пл. 189° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 220—223° (из ацетона-CCl_4). Смесь 0,02 моля **V** в 25 *мл* CH_3OH и 0,05 моля KOH в 25 *мл* воды кипятят 6—7 час., отгоняют в вакууме CH_3OH, р-р нейтрализуют водн. H_2SO_4, насыщают NaCl, экстрагируют эфиром и получают **VII**, выход 85%, т. кип. 109—110°/1,4 *мм*, 152°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5341, $n^{60}D$ 1,5168, d_4^{20} 1,1037; СК, т. пл. 178—184° (из CH_3OH); ФС, т. пл. 193—196° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 152—153° (из CH_3OH). Аналогично из **VI** (экстрагируют $CHCl_3$) получают **VIII**, выход 93%, т. кип. 177—178°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5782, $n^{60}D$ 1,5600, d_4^{20} 1,1504; СК, т. пл. 180—182°; ФС, т. пл. 199° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 174,5—175,5° (из бзл.-сп.-эф.). Приведены ИК-спектры и таблица цветных р-ций **V**—**VIII** с $C_6H_4(CHO)_2$, 1,3-$(NO_2)_2C_6H_4$, **I** и H_2SO_4. О. Л.

9Ж146. Исследования в области окисления органических сульфидов. Сообщение VII. Об окислении бенз- и дибензтиофена. Greco Alberto, Modena Giorgio, Todesco Paolo Edgardo. Ricerche sulla ossidazione di solfuri organici. Nota VII. Sulla ossidazione del benzo- e dibenzo-tiofene. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 5-6, 671—680 (итал.).—Изучена кинетика окисления дифенилсульфида (**I**), *n*-нитродифенилсульфида (**II**), бензтиофена (**III**) и дибензтиофена (**IV**) до соответствующих сульфоксидов (**Iа**—**IVа**) и дальнейшее окисление **Iа**—**IVа** в соответствующие сульфоны (**Iб**—**IVб**). Так как окисление **I** и **II** в **Iа** и **IIа** происходит в 50—100 раз быстрее, чем окисление **Iа** и **IIа** в **Iб** и **IIб**, то в случае **III** и **IV** это отношение составляет 1,5 и 10, так что при окислении **III** прослеживаются одновременно обе р-ции. Вообще же окисление **III** и **IV** происходит на 2—3 порядка медленнее, чем окисление **I** и **II**, по-видимому, в связи с тем, что изменение валентного состояния серы во время окисления влечет за собой изменение геометрии молекулы. При второй стадии окисления основную роль играет стерич. фактор, что сказывается на изменении предэкспоненциального множителя. Окисление проводили при помощи C_6H_5COOOH в смеси диоксана-воды, 1 : 1. Ход р-ций подчинялся ур-нию второго порядка. Приведены в-во, $k \cdot 10^2$ в *л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$ (при 25°), E(акт.) *ккал/моль* и $\ln A$ для первой стадии и те же данные для второй стадии: **I**, 500, —, —, 3,20, 13,3, 19,0; **II**, 52,7, 10,8, 17,6, 1,25, 12,7, 17,0; **III**, 0,40, 14,2, 18,4, 0,29, —, —; **IV**, 3,96, 13,7, 19,9, 0,37, 13,5, 17,2. Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 7Ж32. В. Беликов

9Ж147. Синтез тиено-[3,2-а]-азулена. Matsui K., Nozoe T. Synthesis of thieno (3,2-a) azulene. «Chemistry and Industry», 1960, № 42, 1302—1303 (англ.).—Из 2-хлор-1,3-дикарбэтоксиазулена с $HSCH_2COOH$ в C_5H_5N получен 2-карбоксиметилтио-1,3-дикарбэтоксиазулен (**I**), т. пл. 100°. Метиловый эфир **I** с C_2H_5ONa в спирте при 0° дает 2,4-дикарбэтокси-1-окситиено-[3,2-а]-азулен (**II**), т. пл. 139°. Из **II** с CH_2N_2 получен метиловый эфир **II**, т. пл. 126°. **II** при нагревании (200°/3 *мм*) превращен в 1-метокситиено-[3,2-а]-азулен (**III**), т. пл. 103°. Гидролизом **III** HCl-к-той в спирте получен 1-оксо-1,2-дигидротиено-[3,2-а]-азулен (**IV**), т. пл. 159°. **IV** с помощью $NaBH_4$ восстановлен в 1-оксо-1,2-дигидротиено-[3,2-а]-азулен (**V**), т. пл. 108—112° (разл.). Возгонкой **V** в вакууме с одновременной дегидратацией получен тиено-[3,2-а]-азулен (**VI**), т. пл. 174°; 1,3,5-тринитробензоат, т. пл. 165°. **IV** с CH_3MgJ или C_2H_5MgJ дает 1-метил-, т. пл. 78°, и 1-этилтиено-[3,2-а]-азулен соответственно. Приведены данные ИК-спектра **IV** и видимого спектра **VI**. О. Лишенок

9Ж148. Антитуберкулезные соединения серы. Часть I. Новые меркаптопроизводные алканолов, сульфидов и оксисульфидов. Часть II. Циклические производные сульфидов из димеркаптоалканолов. Antituberculous sulphur compounds. Part I. Adams E. P., Doyle F. P., Hatt D. L., Holland D. O., Hunter W. H., Mansford K. R. L., Nayler J. H. C., Queen A. New mercapto-derivatives of alkanols, sulphides, and hydroxy-sulphides. Part II. Doyle F. P., Holland D. O., Mansford K. R. L., Nayler J. H. C., Queen A. Some cyclic sulphides derived from dimercaptoalkanols. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2649—2659, 2660—2665 (англ.).—*I*. С целью изучения противотуберкулезной активности синтезирован ряд соединений близких

OCH_2CHCH_2R IV, V, LXXVII $(CH_3)_2CCH_2CH(OH)CH_2S$ IX

$(CH_3)_2CSO_2CH_2CH(OH)CH_2SO_2$ X

$(CH_3)_2CSCH_2CH(CH_2OH)S$ XI

$(CH_3)_2CSO_2CH_2CH(CH_2OH)SO_2$ XII

$SCH_2C(R)CH_2SH$ LVII, CI SCH_2CHCH_3 LXI

$C_6H_5CHSCH_2CH(CH_2Cl)S$ LXXIX

n-$CH_3C_6H_4SCH_2CHSCH_2SCHC_6H_5$ LXXXI

$HSCH_2CH(SH)CH_2OH$ (**I**). Так, при действии Na_2S на $BrCH_2CHBrCH(OH)CH_3$ (**II**), $BrCH_2CH_2CH(OH)CH_2Br$ (**III**), (**IV** R = Cl) и (**V** R = Br) получены соответственно 1-метил-**I** (**VI**), 3-окситиофан, $(HSCH_2)_2CHOH$ (**VII**) и 2-метил-**VII** (**VIII**). Из **VII** и ацетона получен (**IX**), который окислен в (**X**). Аналогично из (**XI**) получен (**XII**). Из **VII** и C_6H_5CHO получены 2 геометрич. изомера 5-окси-2-фенил-1,3-дитиана (**XIII**, **XIIIа**); аналогично из **VIII** получен 5-метил-**XIII** (**XIV**). Из $C_6H_5CH_2SH$ (**XV**) получают $C_6H_5CH_2SNa$ (**XVI**), который образует с $BrCH_2CBr(CH_3)CH_2OH$ (**XVII**), **II**, **III**, $ClCH_2CH(OH)(CH_2)_4Cl$ (**XVIII**), $ClCH_2CH(OH)CH_2CH_2Cl$

(**XIX**) и $(ClCH_2)_2C(OH)COOH$ (**XX**) из них соответствующие ди- или трибензилтиосоединения (**XXI—XXVI**); причем в случае р-ции **XVI** с **II** вследствие перегруппировки кроме **XXII** образуется также изомерный 1,3-дибензилтиобутан-2-ол (**XXVII**). Дебензилирование **XXI—XXVII** приводит к **VIII**, 1-метил-**VII** (**XXVIII**), $HSCH_2CH(OH)CH_2CH_2SH$ (**XXIX**), $HSCH_2CH(OH)$-$(CH_2)_4SH$ (**XXX**), 1,3,4-тримеркаптобутан-2-олу (**XXXI**), $(HSCH_2)_2C(OH)COOH$ (**XXXII**) и **VI**, причем попутно образуется дибензил (**XXXIII**). Аналогичная р-ция **XVI** с $CH_3CHBrCHBrCOOC_2H_5$ (**XXXIV**), $BrCH_2C(CH_3)Br$-$COOCH_3$ (**XXXV**) и $CH_2BrCHBrCOOCH_3$ (**XXXVI**) приводит соответственно к $C_6H_5CH_2SCH(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ (**XXXVII**), $C_6H_5CH_2SCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (**XXXVIII**) и $C_6H_5CH_2SCH_2CH_2COOCH_3$ (**XXXIX**); в этих случаях побочно образуется $(C_6H_5CH_2S=)_2$ (**XL**). При взаимодействии CH_3COSH (**XLI**) с $BrCH_2CH_2CH_2CHBrCOOC_2H_5$ (**XLII**), $Br(CH_2)_9CHBrCOOCH_3$ (**XLIII**), $CH_3CH=CBrCO$-OC_2H_5 (**XLIV**) и $CH_3CH(SCOCH_3)CHBrCOOC_2H_5$ (**XLV**), $CH_3CHBrCHBrCOOC_2H_5$ (**XLVI**) и **XXXV** получены соответственно этил α,δ-ди-(ацетилтио)-валерат (**XLVII**), метил-2,11-ди-(ацетилтио)-ундеканоат (**XLVIII**), **XLV**, этил-α,β-(диацетилтио)-бутират (**XLIX**), этил-β-ацетилтиобутират (**L**) и $CH_3COSCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (**LI**). Восстановление **XLVII**, **XLVIII**, **XLIV** и метил-α,γ-ди-(ацетилтио)-бутирата (**LII**) приводит соответственно к $HS(CH_2)_3CH(SH)CH_2OH$ (**LIII**), $HS(CH_2)_9CH(SH)CH_2OH$ (**LIV**), $CH_3CH(SH)CH(SH)CH_2OH$ (**LV**) и $HSCH_2CH_2CH$-$(SH)CH_2OH$ (**LVI**). Путем присоединения (**LVII** R = = H) к **I** и $(SHCH_2)_2CH_2$ (**LVIII**) получен $HOCH_2CH$-$(SH)CH_2SCH_2CH(SH)CH_2SH$ (**LIX**) и $HS(CH_2)_3SCH_2CH$-$(SH)CH_2SH$ (**LX**); аналогично при присоединении (**LXI**) к $HSCH_2CH_2OH$ (**LXII**), $HS(CH_2)_3OH$ (**LXIII**), **I**, **VII**, $(HSCH_2)_2$ (**LXIV**), **LVIII** и $(HSCH_2)_2CHSH$ (**LXV**) получены $HOCH_2CH_2SCH_2CH(SH)CH_3$ (**LXVI**), $HO(CH_2)_3$-$SCH_2CH(SH)CH_3$ (**LXVII**), $HOCH_2CH(SH)CH_2SCH_2$-$(SH)CH_3$ (**LXVIII**), $HSCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH(SH)CH_3$ (**LXIX**) и $[CH_3CH(SH)CH_2S\cdot CH_2]_2CHOH$ (**LXX**), $HSCH_2$-$CH_2SCH_2CH(SH)CH_3$ (**LXXI**) и $[CH_3CH(SH)CH_2SCH_2$-$]_2$ (**LXXII**), $CH_3CH(SH)CH_2SCH_2CH_2CH_2SH$ (**LXXIII**) и $[CH_3CH(SH)CH_2SCH_2$-$]_2CH_2$ (**LXXIV**), $HSCH_2CH(SH)CH_2S$ $CH_2CH(SH)CH_3$ (**LXXV**) и $[CH_3CH(SH)CH_2SCH_2]CHSH$ (**LXXVI**). Из (**LXXVII** R = H) и **LXV** получен CH_3CH-$(OH)CH_2SCH_2CH(SH)CH_2SH$ (**LXXVIII**). При взаимодействии (**LXXIX**) и *n*-$CH_3C_6H_4SH$ (**LXXX**) получен (**LXXXI**), который превращен в *n*-$CH_3C_6H_4SCH_2CH(SH)$-CH_2SH (**LXXXII**). Только **LX**, **LXVIII** и **LXXI** оказались заметно активными по отношению к эксперим. туберкулезу человеческого типа (H37 Rv) при испытании на мышах. Смесь 134 *г* $HSCH_2CH(SH)(CH_2)_4SH$ и 3 *мл* CH_3COOH насыщают при 110—120° HCl до привеса 43,5 *г*, перегоняют и получают **XVIII**, выход 36%, т. кип. 116–140°/12 *мм*, 64—74°/0,1 *мм*, 68—70°/0,05 *мм*, $n^{16}D$ 1,4821. Смесь 116 *г* **XVII** и 100 *мл* воды обрабатывают 45 *г* $Ca(OH)_2$, перегоняют, извлекают эфиром **V**, выход 41,6 *г*, т. кип. 41°/23 *мм*, $n^{24}D$ 1,4687. 185 *г* $Br(CH_2)_{10}$-$COOH$ кипятят 6 час. с 130 *мл* $SOCl_2$, отгоняют $SOCl_2$, полученный хлорангидрид нагревают 7 час. с 40 *мл* Br_2 при ~100°, охлаждают, добавляют за 30 мин. 90 *мл* CH_3OH, через 3 часа перегоняют и получают **XLIII**, выход 192 *г*, т. кип. 154—158°/0,4 *мм*, 125—130°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4922. Р-р 50 *г* NaOH в 1 *л* CH_3OH насыщают H_2S при 0°, смешивают с 46,4 *г* **II**, оставляют в запаянном сосуде на 10 дней при ~20°, подкисляют HCl до pH 4—5, фильтруют, упаривают CH_3OH, извлекают $CHCl_3$, добавляют немного CH_3COONH_4 для стабилизации и получают **VI**, выход 20 *г*, т. кип. 65—66°/0,1 *мм*, $n^{14}D$ 1,5519. Аналогично (11 дней) обрабатывают 46,4 *г* **III** и получают 3-окситиофан, выход 10,1 *г*, т. кип. 57–58°/0,35 *мм*, 51—52°/0,12 *мм*, $n^{18}D$ 1,5433, α-нафтилуретан (НУ), т. пл. 114—115° (из CH_3OH). Таким же путем (16 час.) из 18,5 *г* **IV** получают **VII**, выход 15 *г*, т. кип. 52—54°/0,15 *мм*; и из 26 *г* **V** получают **VIII**, выход 5,46 *г*, т. кип. 54°/0,13 *мм*. Смесь 6 *г* **VII**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 7,5 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 6 час., разбавляют водой, извлекают эфиром $(CH_3COSCH_2)_2$-$CHOCOCH_3$, выход 9,8 *г*, т. кип. 106—110°/0,03 *мм*, т. пл. 44—45° (из петр. эф.-бзл.). Смесь 24,8 *г* **VII**, 15 *мл* ацетона и 40 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа в присутствии 4 капель конц. HCl, упаривают, остаток извлекают эфиром, получают **IX**, выход 11,4 *г*, т. кип. 117—118°/11 *мм*, $n^{17}D$ 1,5635. Р-р 5 *г* **IX** в 15 *мл* CH_3COOH окисляют 15 *мл* 30%-ной H_2O_2, добавляют 5 *мл* H_2O_2, нагревают 1 час при ~100° и получают **X**, выход 5,23 *г*, т. пл. 258—260° (из воды). Аналогично из **XI** получают **XII**, т. пл. 103—105° (из воды). К смеси 24 *г* **VII**, 21 *мл* C_6H_5CHO и 60 *мл* C_6H_6 добавляют 1 *мл* конц. HCl, через 24 часа упаривают и получают **XIII**, выход 9,24 *г*, т. пл. 141—142° (из бзл.); из фильтрата экстрагируют петр. эфиром **XIIIa**, т. пл. 103—104° (из CH_3OH). Аналогично из 0,94 *г* **VIII** и 0,8 *мл* C_6H_5CHO в 5 *мл* C_6H_6 получают **XIV**, выход 0,60 *г*, т. пл. 145—146° (из бзл.-петр. эф.), и смесь изомеров (?), т. пл. 112—115°. К р-ру 2,78 *г* **VI** в 150 *мл* жидкого NH_3 добавляют 0,93 *г* Na, полученное динатриевое производное обрабатывают 10 мин. 51 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ через 2 часа испаряют NH_3, разбавляют водой, извлекают эфиром 3,4-дибензилдитиобутан-2-ол, выход 3,26 *г*, т. кип. 165—167°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6042; НУ, т. пл. 84—85° (из петр. эф.). К р-ру 11,5 *г* Na в 400 *мл* спирта добавляют 59 *мл* **XV**, затем при 0° 58 *г* **XVII**, через 16 час. отделяют NaBr, фильтрат упаривают и получают **XXI**, т. кип. 172—174°/ /0,1 *мм*, $n^{15}D$ 1,6047. Неочищ. **XXI** растворяют в 150 *мл* эфира, 20 *мл* спирта и 800 *мл* жидкого NH_3, добавляют 23 *г* Na, испаряют NH_3, разбавляют водой, извлекают эфиром **XXXIII**, водн. слой подкисляют HCl и получают **VIII**, выход 51%, т. кип. 50—52°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5584. Этот же продукт с выходом 62% получают аналогичным путем из **V** через **XXI**. Аналогично **VIII** из 23,2 *г* **II** получают смесь **XXII** и **XXVII**, выход 22,1 *г*, т. кип. 172—174°/0,06 *мм*; 9,5 *г* этой смеси превращают, как описано выше, в смесь **VI** и **XXVIII** (⩽ 15% **XXVIII**), т. кип. 53—54°/0,1 *мм*. Таким же способом из 12,7 *г* **III** получают **XXIII**, выход 11,9 *г*, т. кип. 195—197°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,6030; НУ, т. пл. 83—84° (из бзл.-петр. эф.). Р-р **XXIII** (из 69,6 *г* **III**) в 150 *мл* эфира и 15 *мл* спирта восстанавливают 26,1 *г* Na в жидком NH_3 и получают **XXIX**, выход 25,0 *г*, т. кип. 67—71°/0,05 *мм*, 68—69°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5580. К р-ру 16,4 *г* Na и 84 *мл* **XV** в 325 *мл* спирта прибавляют р-р 61 *г* **XVIII** в 150 *мл* спирта, кипятят 5 час., фильтрат упаривают в вакууме и получают **XXIV**, выход 127 *г*, т. пл. 30—35° (из бутанола-петр. эф.). Р-р неочищ. 127 *г* **XXIV** в 200 *мл* эфира и 25 *мл* спирта восстанавливают 32,8 *г* Na в жидком NH_3 и получают **XXX**, выход 37,2 *г*, т. кип. 92—101°/ /0,3 *мм*, 97°/0,005 *мм*, $n^{19}D$ 1,5365. К р-ру 6,9 *г* Na и 35 *мл* **XV** в 60 *мл* спирта прибавляют 16,8 *г* **XIX** в 20 *мл* спирта, кипятят 45 мин., разбавляют водой, извлекают эфиром **XXV**, экстракт вносят в 500 *мл* жидкого NH_3 и 15 *мл* спирта, восстанавливают Na, как описано выше, и получают **XXXI**, выход 10,1 *г*, т. кип. 96—100°/ /0,0005 *мм*, $n^{22}D$ 1,6131, 5 *г* **XXXI**, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6 *г* CH_3COONa кипятят 4 часа, выливают на лед и получают тетраацетат, выход 9,9 *г*, т. пл. 76° (из водн. сп.). К р-ру 118 *мл* **XV** и 23 *г* Na в 400 *мл* спирта одновременно за 20 мин. приливают р-ры 86,5 *г* **XX** и 11,5 *г* Na в спирте, спустя 2 суток подкисляют HCl, извлекают эфиром **XXVI**, выход 98%, т. пл. 111—112° (из бзл.); этиловый эфир, т. пл. 38—40° (из водн. CH_3OH). К р-ру 48 *г* **XXVI** в 550 *мл* жидкого NH_3 добавляют порциями 12,8 *г* Na, после испарения NH_3 разбавляют водой, подкисляют HCl, извлекают эфиром **XXXII**, выход неочищ. 22,5 *г*, очищ. 39%, т. пл. 74—77° (из бзл.); триацетат, т. пл. 113—114° (из воды); метиловый эфир триацетата (CH_2N_2 в эфире), т. пл. 50—60° (из водн. сп.). К 101 *г* **XLII** добавляют при охлаждении р-р 44,6 *г* KOH и 60,5 *г* **XLI** в 150 *мл* CH_3OH, через 2 дня отфильтровывают осадок, фильтрат упаривают, извле-

кают эфиром XLVII, выход 62,7 г, т. кип. 137—143°/ /0,15 мм, 140—141°/0,4 мм, $n^{21}D$ 1,5091. К р-ру 30,4 г XLI в 70 мл C_5H_5N приливают 47 г XLIII, через 16 час. подкисляют, извлекают эфиром XLVIII, выход 31,2 г, т. кип. 166—176°/0,02 мм, $n^{21}D$ 1,4986. К 12 ч. $LiAlH_4$ в 450 мл эфира приливают 36,6 г LII в 150 мл эфира, через 1 час выливают на 600 мл 6%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром, перегоняют в присутствии CH_3COONH_4 и получают LVI, выход 15,2 г, т. кип. 75—79°/0,05 мм. Аналогично восстанавливают 24,6 г XLVI и получают LIII, выход 10,8 г, т. кип. 83—94°/0,1 мм, 93—95°/0,3 мм, $n^{20}D$ 1,5492. Точно так же из 45 г XLVII получают LIV, выход 20,7 г, т. кип. 140°/0,005 мм, $n^{21}D$ 1,5096. 26 г XLVI и 34,2 г CH_3COSK кипятят 6 час. в 250 мл спирта, обрабатывают, как описано выше, и получают L, выход 2,5 г, т. кип. 56—61°/0,03 мм, 53°/0,05 мм, $n^{19}D$ 1,4730, и красное масло неустановленного строения, выход 6,0 г, т. кип. 97—120°/0,05 мм. Аналогично из 26 г XXXV получают LI, выход 3,14 г, т. кип. 42—46°/ /0,2 мм, $n^{17}D$ 1,4758. К р-ру 4,6 г Na и 24,8 г XV в 400 мл спирта добавляют 27,4 г XXXIV, обрабатывают, как описано выше, и получают XXXVII, выход 10,9 г, т. кип. 95—110°/0,1 мм, 99—102°/0,03 мм, $n^{23}D$ 1,5301, и XL, т. кип. 120—150°/0,1 мм. Аналогично из 26 г XXXV и 0,2 моля XVI в 150 мл CH_3OH получают XL, выход 16,6 г, т. пл. 68—70°; из фильтрата выделяют XXXVIII, выход 10,8 г, т. кип. 81°/0,01 мм, $n^{21}D$ 1,5340. Таким же способом из 123 г XXXVI и 1 моля XVI в 500 мл CH_3OH получают XXXIX, выход 47,0 г, т. кип. 98—102°/0,1 мм, $n^{17}D$ 1,5492, и красное масло, выход 42,5 г, т. кип. 163—180°/0,2 мм, которое содержит 26,5 г XL и метил α,β-ди-(бензилтио)-пропионат, т. кип. 166—169°/0,15 мм. При кислотном гидролизе XXXIX получают $C_6H_5CHSCH_2CH_2COOH$, т. пл. 79—81° (из водн. CH_3OH), а при окислении H_2O_2 в CH_3COOH получают $C_6H_5CH_2SO_2CH_2CH_2COOCH_3$, т. пл. 99—100°. 57,9 г XLIV и 33,1 г XLI кипятят 18 час. и получают XLV, выход 63,1 г, т. кип. 142—146°/14 мм. К р-ру 16 ч. XLI в 80 мл C_5H_5N добавляют при 0—5° 42,4 г XLV, спустя 21 час нагревают 90 мин. при ~100°, подкисляют 5 н. HCl, извлекают эфиром XLVIII, выход 35,2 г, т. кип. 108—110°/0,02 мм, $n^{22}D$ 1,5065. 19,6 г XLIX восстанавливают 6,5 г $LiAlH_4$, как описано выше, и получают LV, выход 5,05 г, т. кип. 67—69°/0,01 мм, $n^{18}D$ 1,5540. 5,3 г LVII и 6,2 г I встряхивают 16 час. с 2 мл 10%-ной NaOH, извлекают эфиром LVII, выход 3 г, и LIX, выход 3 г, т. кип. 141—145°/0,0003 мм. К р-ру 0,05 моля тиола в 50 мл спирта, содержащего 50 мг Na, добавляют при охлаждении 0,05 моля LXI, спустя 16 час. приливают 1 мл воды, насыщают CO_2, фильтруют, упаривают фильтрат в вакууме и получают [указан тиол, полученный продукт, выход в г, т. кип. в °С/мм, n D (т-ра в °С)]: LXII, LXVI, 3,8, 74/0,05, 1,5369 (32); LXIII, LXVII, 1,0, 92—96/0,15, 1,5324 (24); I, LXVIII, 1,8, 132—136/0,005, 1,5783 (20), триацетат, т. кип 140—149°/0,00005 мм, $n^{20}D$ 1,5338; VII, LXIX, 1,2, 115/0,0005, 1,5604 (26), и LXX, 1,2, 172/0,0002, 1,5726 (26); LXIV, LXXI, 2,8, 70—75/0,07, 1,5728 (23), и LXXII, 2,5, 90/0,07, 1,5762 (23); LVIII, LXXIII, 1,8, 79/0,05, 1,5600 (23), и LXXIV, 1,6, 100/0,0001, 1,5660 (23); LXV, LXXV, 3,1, 99—102/0,00003, 1,6018 (20), и LXXVI, 1,4, 142—146/0,0001, 1,5991 (22). К р-ру 7 г LXV в 40 мл спирта, содержащего следы Na, добавляют при охлаждении 2,9 г LXXVII, через 24 часа к неочищ. LXXVIII добавляют 50 мл $(CH_3CO)_2O$ и 6 г CH_3COONa, кипятят 8 час. и получают триацетат, выход 4,1 г, т. кип. 133—136°/0,00002 мм, $n^{21}D$ 1,5289. К р-ру 3 г Na и 17 г LXXX в 200 мл спирта приливают р-р 30 г LXXIX в 160 мл C_6H_6, кипятят 6 час., упаривают и получают LXXXI, выход 24,6 г, т. пл. 68—70° (из сп.). К 14 г LXXXI в 160 мл спирта добавляют при 60—65° 17 г $AgNO_3$ в 80 мл воды, через 3 часа отделяют осадок (23 г), растворяют его в 150 мл CH_3OH и насыщают 3 часа H_2S, фильтрат упаривают в вакууме в токе N_2 и получают LXXXII, выход 3,48 г, т. кип. 120—124°/0,1 мм, $n^{18}D$ 1,6217.

II. С целью испытания противотуберкулезных свойств из I получен трипропионат (LXXXIII) и три-*н*-бутират (LXXXIV); из LV, LVI, XXIX, VI, VIII, LIII, XXX и LIV получены триацетаты (LXXXV—XCII). LXXXIII—XCI под действием $NaHCO_3$ превращаются в 3-пропионилтио- и 3-бутирилтиопропиленсульфиды (XCIII—XCIV), 1-, 2-ацетилтиоэтил-, 1-ацетилтиоэтил-2-метил-, 1-ацетилтиоэтил-1-метил, 3-ацетилтиопропил- и 4-ацетилтиобутилэтиленсульфиды (XCV—C). При взаимодействии I, VII, VIII, LVI, XXIX и LIII с HCl происходит замыкание 3- и 5-членных циклов и образуются соответственно LVII, LVII, (CI R = CH_3), 3-меркаптотиофан (CII) и 2-меркаптометилтиофан (?CIII); в случае р-ций с I и VII выделен промежуточно образующийся хлордитиол (CIV), имеющий строение $HSCH_2CH(SH)CH_2Cl$ или $HSCH_2CHClCH_2SH$, а в случае VIII выделен хлордитиол (CV). Наличие этиленсульфидного цикла в LVII и XCIII—CI подтверждается образованием триметилсульфонийиодида (CVI) при взаимодействии с CH_3J. Йодметилат CII (CVII) при разложении образует 3-метилтиотиофан (?CVIII). Смесь 0,1 моля димеркаптоалканола, 0,65 моля ангидрида и 0,2 моля безводн. Na-соли соответствующей к-ты кипятят 8 час., разбавляют водой и извлекают эфиром (указаны исходный димеркаптоалканол, полученный продукт, выход в %, т. кип. в °С/мм, $n^{20}D$): I, LXXXIII, 79, 132—136/0,1, 1,5038; I, LXXXIV, 84, 156—160/0,15, 1,4940; LV, LXXXV, 77, 107/0,04, 1,5123; LVI, LXXXVI, 71, 117—119/0,1, 1,5122; XXIX, LXXXVII, 77, 119—120/0,1, 1,5095; VI, LXXXVIII, 80, 106/0,2, 1,5085; VIII, LXXXIX, 86, 115—116/0,1, 1,5118; LIII, XC, 74, 134—136/0,03, 1,5107; XXX, XCI, 92, 122—124/0,03, 1,5044; LIV, XCII, 77, 156—170/0,0006, 1,4943. Смесь 17,5 г LXXXIII, 20 г $NaHCO_3$ и 200 мл воды перегоняют 22 часа при 60°/150 мм, из дистиллята извлекают петр. эфиром XCIII, выход 38%, т. кип. 45—47°/0,01 мм, и неизмененный LXXXIII (8 г). Аналогично получают (70°/200 мм, 7 час.) (указаны исходное в-во, полученный продукт, выход в %, т. кип. в °С/мм, $n^{20}D$): LXXXV, XCV, 69, 64—66/0,1, 1,5401; LXXXVI, XCVI, 65, 66/0,05, 1,5504; LXXXVII, XCVI, 62, —, —; LXXXVIII, XCVII, 59, 42/0,08, —; LXXXIX, XCVIII, 53, 41/0,15, 1,5397; XC, XCIX, 46, 78—80/0,15, 1,5428; XCI, C, 56, 78/0,05, 1,5382; LXXXIV, XCIV, 1, 67/0,25, —; LXXXIV (добавляют HOC_2H_4OH), XCIV, 6, —, —. В 200 мл конц. HCl вносят 100 г I, спустя 48 час. разбавляют водой и извлекают эфиром CIV, выход 104 г, т. кип. 30—31°/0,1 мм. 104 г неочищ. CIV смешивают с р-ром 70 г $NaHCO_3$ в 600 мл воды и извлекают эфиром LVII, выход 57%, т. кип. 61—65°/20 мм, $n^{20}D$ 1,5813; фенилуретан (ФУ), т. пл. 100° (из циклогексана). 20 г VII и 60 мл конц. HCl нагревают в запаянной трубке 18 час. при 70—80°, извлекают эфиром и получают 5,94 г CIV, т. кип. 33—40°/0,1—0,2 мм, 35—36°/0,1 мм. 5,9 г CIV обрабатывают 7 г $CaCO_3$ в воде и получают 1,98 г LVII, т. кип. 64—65°/22 мм, $n^{20}D$ 1,5814. 10 г VIII обрабатывают 20 мл HCl и извлекают эфиром CV, выход 5,08 г, т. кип. 44—46°/0,9 мм, 30—31°/ /0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5477. 8 г неочищ. CV обрабатывают 150 мин. 8 г $NaHCO_3$ в 80 мл и извлекают эфиром CI, выход 54%, т. кип. 66—67°/17 мм, $n^{24}D$ 1,5534; ФУ, т. пл. 80—81° (из бзл.-петр. эф.). 13,8 г LVI обрабатывают 20 мл HCl и через 3 дня извлекают эфиром CII, выход 4,5 г, т. кип. 27—28°/0,04 мм; ФУ, т. пл. 108—109° (из петр. эф.). Аналогично получают (указаны исходное в-во, кол-во в г, кол-во HCl в мл, полученный продукт, выход в г, т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С ФУ): XXIX, 10, 20, CII, 3,53, 30/0,3, 107—109; LIII, 5, 10, CIII (?), 2,61, 89—90/12, 87—89 (из бзл.-петр. эф.). 21 г CII, 8 мл $(CH_3CO)_2O$ и 2 г CH_3COONa кипятят 150 мин. и извлекают эфиром 3-ацетилтиотиофан, выход 2,31 г, т. кип. 58—60°/0,15 мм, $n^{25}D$ 1,5569. LVII и XCIII—CI

обрабатывают несколько дней избытком CH_3J и получают CVI, т. пл. 197—198° (разл.; из сп.). Аналогично из 15 *г* CII и 50 *мл* CH_3J получают **CVII**, выход 27,2 *г*, т. пл. 94—95° (из CH_3OH). К р-ру 20 *г* **CVII** в 300 *мл* воды добавляют 15 *г* $NaHCO_3$ в 200 *мл* воды, спустя 40 мин. извлекают эфиром **CVIII** (?), выход 8,8 *г*, т. кип. 89—90°/12 *мм*, $n^{17}D$ 1,5481. Л. Виноград

9Ж149. **Ацетиленкарбоновые кислоты. Сообщение XIII. Образование пирролонов-2 из амидов замещенных пентин-4-карбоновых кислот.** Schulte K. E., Reisch J., Hobl R. Zur Kenntnis der Acetylencarbonsäuren. XIII. Mitt. Pyrrolon-(2)-Bildung aus substituierten Pentin-4-säureamiden. Arch. Pharmazie, 1960, **293/65**, № 7, 687—693 (нем.).—Показано, что характер превращений амидов алкин-4-карбоновых к-т типа RC≡≡$CCH_2CH(R^1)CONHR^2$ (I) в присутствии алкоголятов щел. металлов зависит от природы радикалов R, R′ и R″. Радикалы, повышающие кислотность амидной группы, благоприятствуют циклизации I в соответствующие $CH_3C{=}CHCHR'C({=}O)NR''$ (II). При р-ции хлорангидридов алкин-4-карбоновых к-т с аммиаком или анилином получены I (указаны R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C): H, H, H (**Iа**), 95, 112; *н*-C_6H_{11}, **H, H**, (**Iб**), 76, 98; C_6H_5, H, H (**Iв**), 89, 114; H, *н*-C_4H_9, H (**Iг**), 66, 78; H, C_6H_5, H (**Iд**), 88, 109; H, HC≡CCH_2, H (**Iе**), 90, 100; H, HC≡CCH_2, C_6H_5 (**Iж**), 86, 154. К р-ру алкоголята (из 0,01 моля K и 100 *мл* *н*-бутанола или 0,01 моля Na и 100 *мл* спирта) прибавляют 0,01 моля I, кипятят 2—24 часа, нейтрализуют лед. CH_3COOH, упаривают и остаток извлекают этилацетатом или C_6H_6. Описанным способом из **Iг**, **Iд** и **Iж** получают соответственно II (указаны R′, R″, алкоголят, т-ра р-ции в °C, продолжительность нагревания в часах, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): *н*-C_4H_9, H (**IIа**), бутилат K, 120, 5, 13, 105—108/0,26, —; C_6H_5, H, бутилат K, 120, 8, 24, —, 93; HC≡CCH_2, C_6H_5 (**IIб**), этилат Na, 80, 24, 23, —, 137 [наряду с **IIб** образуется также анилид *м*-толуиловой к-ты (III к-та), выход 3%, т. пл. 128°]. В аналогичных условиях **Iа** и **Iб** не претерпевают изменений, а из **Iв** и **Iе** образуются соответственно амид 5-фенилпентадиен-2,4-карбоновой к-ты (IV), выход 55%, т. пл. 187°, и амид **III**, выход 27%, т. пл. 94°. Смесь 4,5 *г* 3-бутил-α-ангеликалактона и конц. NH_4OH оставляют на 14 дней при ∼20°, получают IIа, выход 44%. При обработке 0,1 *г* **IIб** смесью 80 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и 40 *мл* спирта получают 2-пропаргиллевулиновую к-ту (V), выход 70%, т. пл. 75° (из эф.). Аналогично из IIа получают 2-бутиллевулиновую к-ту; семикарбазон, т. пл. 174°. Приведены ИК-спектры для **Iв**, **Iж**, **IIб**, **IV** и УФ-спектры для **IV**, **V**. Сообщение XII см. РЖХим, 1960, **№ 7**, 26802. А. Травин

9Ж150. **Синтетические исследования в ряду дипиррилметенов.** Филиппович Е. И., Евстигнеева Р. П., Преображенский Н. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 10, 3253—3257.—Разработан метод синтеза *мезо*-замещ. пиррометенов, дающий возможность получать несимметричные дипиррилметены. В зависимости от pH среды метены могут существовать в пиррометеновой или этиленовой формах. Устойчивость той или иной формы зависит от характера и положения заместителей в пиррольных кольцах. Растворяют 5 *г* 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррола (I) (т. пл. 75—76°) и 7 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$ в 25 *мл* эфира и при —15° пропускают ток HCl (1 час). Через 3 часа эфир отгоняют, к остатку прибавляют 50 *мл* воды, нагревают (60—65°, 5 мин.), выделяют этиловый эфир β-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-5)-β-кетопропионовой к-ты (II), выход 86,2%, т. пл. 140,5—142°. К р-ру 4 *г* Na в 30 *мл* спирта прибавляют 3,5 *мл* воды и 40 *г* 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррола (т. пл. 134—135°) в 150 *мл* спирта и кипятят 2 часа. Спирт отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 250 *мл* воды, фильтруют, выделяют 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-карбоксипиррол, выход 90,6%, т. пл. 202° (разл.). 1 *г* **II** и 0,6 *г* **I** растворяют в 50 *мл* C_6H_6, добавляют 2 *г* P_2O_5 и кипятят 3 часа. Бензольный р-р сливают, остаток обрабатывают C_6H_6 (3 раза по 20 *мл*). Из объединенного бензольного р-ра выделяют 3,3′,5,5′-тетраметил-4,4′- дикарбэтоксимезокарбэтоксиметилпиррометен (III), выход 43,9%, т. пл. 70—72° (из водн. сп.). После промывки бензином полученной смеси структурных изомеров выделяют дипиррилметен, т. пл. 184—186°. Растворяют 0,5 *г* **III** в 10 *мл* спирта и прибавляют 5 капель 10%-ного р-ра щелочи; при этом фиолетовая окраска переходит в коричнево-красную, разбавляют 20 *мл* воды и эфиром извлекают 3,3′,5,5′-тетраметил - 4,4′- дикарбэтоксимезолактампиррометен (IV), выход 62,6%, т. пл. 132—134°. **IV** с выходом 50,6% получают при хроматографировании **III** на Al_2O_3 [вымывание смесью бензола и спирта (1 : 1)]. Растворяют 3,02 *г* 2,3-диметил-4-карбэтоксипиррола (V) и 4 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$ в 40 *мл* эфира, пропускают ток HCl (3 часа), через 12 час. эфир удаляют, остаток растворяют в 200 *мл* воды, фильтрат нагревают 20 мин. при 50—60°, выделяют этиловый эфир β-(2,3-диметил-4-карбэтоксипиррил-5)-β-кетопропионовой к-ты (VI), выход 61,5%, т. пл. 56—57° (из сп.). 0,38 *г* **VI** и 0,22 *г* I растворяют в 10 *мг* $CHCl_3$, прибавляют 0,76 *г* P_2O_5. Через 4 часа (20°) нейтрализуют 1%-ным NH_4OH (окраска из красно-фиолетовой становится коричнево-красной), промывают водой, упаривают, остаток обрабатывают петр. эфиром, упаривают, вновь обрабатывают абс. эфиром, получают 4,5,3′,5′-тетраметил-3,4′-дикарбэтоксимезокарбэтоксиметилпиррометен (VII), выход 44,6%, т. пл. 181—182°. 50 *мг* **VII** растворяют в 2 *мл* $CHCl_3$ и пропускают ток HCl, р-р становится фиолетово-красным, $CHCl_3$ отгоняют, получают красный порошок, т. пл. 70—87°. При стоянии на воздухе или обработке р-рителями вновь образуется **VII**. 0,38 *г* **VI** и 0,22 *г* **V** растворяют в 10 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 0,76 *г* P_2O_5, через 4 часа (20°) нейтрализуют 1%-ным NH_4OH, получают 4,5,4′,5′-тетраметил-3,3′-дикарбэтоксимезокарбэтоксиметилпиррометен, выход 50%, т. пл. 159—160°. Л. Аксанова

9Ж151. **Реакция енаминов IV. Присоединение этилакрилового эфира к 1-метил-2-алкил-Δ²-пирролинам.** Červinka O. Reaktionen der Enamine IV. Addition von Äthylacrylat an 1-Methyl-2-alkyl-Δ²-pyrroline. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 4, 1183—1189 (нем.; рез. русск.).—При конденсации 1,2-диметил-Δ²-пирролина (I) с этилакриловым эфиром (II) получают смесь 1,2-диметил-3-(2′-карбэтоксиэтил)-Δ²-пирролина (III) и 1-метил-2-(3′-карбэтоксипропил)-Δ²-пирролина (IV), последние восстанавливают $LiAlH_4$, циклизуют и ацетатным расщеплением переводят в 8-метил-1-азабицикло-[1,2,3]-октан (V) и δ-коницеин (VI). 1-метил-2-этилиденпирролидин (VII) с II дает кетолактам $CH_3NCOCH_2CH(CH_3)COCH_2CH_2CH_2$ (VIII), который циклизуется в 1,5-диметил-4-оксо-Δ⁸-гексагидроиндол (IX). Восстановлением **IX** HCOOH получают 1,7-диметилоктагидроиндол (X), из которого дегидрированием получают 1,7-диметилиндол (XI). 4 *г* I выдерживают 4 дня с 4 *г* **II** в 20 *мл* диоксана, отгоняют последний и перегоняют в вакууме, получают смесь **III** и **IV** с выходом 50%, т. кип. 118—119°/10 *мм* и с т. кип. 174—178°/2 *мм*, т. пл. 106—107° (из эф.) получают, вероятно, 1,1 *г* 1-метил-4-оксо-Δ⁸-гексагидроиндола или 1-метил-6-оксо-Δ⁷-гексагидроиндол; пикрат (ПК). т. пл. 161—162° (из сп.). 3,5 *г* смеси **III** и **IV** в 12 *мл* спирта гидрируют над PtO_2, получают смесь 1,2-диметил-3-(2′-карбэтоксиэтил)-пирролидина с 1-метил-2-(3′-карбэтоксипропил)-пирролидином с выходом 87,6%, т. кип. 102—103°/9 *мм*; 2,5 *г* этой смеси в 25 *мл* эфира кипятят 5 час. с 1 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира, получают смесь 1,2-диметил-3-(3′-оксипропил)-пирролидина и 1-метил-2-(4′-оксибутил)-пирролидина, выход 91,3%,

т. кип. 117—119°/8 *мм*. 1,8 *г* этой смеси в 20 *мл* HBr-к-ты насыщают HBr-газом при 0° и нагревают 6 час. в запаянной трубке до 135—140°, р-р упаривают, разбавляют 50 *мл* воды, добавляют Ag_2O, фильтруют через 4 дня, фильтрат упаривают в вакууме, подкисляют уксусной к-той, из части р-ра получают метоПК, т. разл. 310°; остальную часть перегоняют, дистиллят нейтрализуют, отгоняют с паром, нейтрализуют 5,2 *мл* 1 н. HCl, упаривают в вакууме, NaOH выделяют основание, экстрагируют эфиром, получают смесь оснований, т. кип. 68—69°/28 *мм*, из которой получают ПК **V**, т. пл. 315° (разл.); **V**, т. кип. 72—74°/30 *мм*; из маточного р-ра от пикрата **V** получают ПК **VI**, т. пл. 230—231°. 4,4 *г* **VII** и 4 *г* **II** в 20 *мл* диоксана выдерживают 10 дней и перегонкой получают **VIII**, т. кип. 125—128°/0,3 *мм*; ПК **IX**, т. пл. 153—154° (из воды). 2,5 *г* смеси **VIII** и **IX** с 10 *мл* 95%-ного HCOOH и 10 *г* HCOOK нагревают 6 час. при 160—170°, подщелачивают NaOH, перегоняют с паром, нейтрализуют 11,5 *мл* 1 н. HCl, упаривают в вакууме, подщелачивают NaOH, экстрагируют эфиром, получают 1,5 *г* **X**, т. кип. 72—73°/11 *мм*; ПК, т. пл. 174,5—175,5° (из воды). 0,75 *г* **X** нагревают с 0,5 *г* Pd/асбест 7 час., получают **XI**, выход 72,4%, т. кип. 122—123°/9 *мм*, т. пл. 76,5—77,5°; ПК, т. пл. 151,5—152,5° (из бзл.). 3,3 *г* **VII** и 1,1 *г* акролеина в 20 *мл* диоксана выдерживают 45 час., перегоняют, получают 3,1 *г* в-ва с т. кип. 176°/14 *мм*, 2,65 *г* этого в-ва нагревают 4 часа в 10 *мл* мезитилена с 2 *г* Pd/Al_2O_3, получают **XI**, выход 42,7%. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 8Ж174. Jan Kovář

9Ж152. Смешанные димеры и тримеры индола и их ацетильные производные. Noland Wayland E., Hammer Charles F. Mixed indole dimers, trimers, and their acyl derivatives. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1525—1535 (англ.).—Индолы, незамещенные в положении 2 (компонент А), при действии сухого HCl образуют димеры и тримеры с индолами или пирролами, более нуклеофильными, чем компонент А. Так при медленном пропускании сухого HCl в эквимолярную смесь индола (I) и 2-метил-I в абс. эфире образуется димер [IIа, $R = CH_3$ (неуказанные R везде H)]; при быстром пропускании HCl или в присутствии влаги получается также тример [IIIа, $R' = CH_3$ (неуказанные X, Y везде H)]. В тех же условиях из I и 1,2-диметил-I получаются димер (IIб) ($R = R' = CH_3$) и тример (IIIб) ($R = R' = CH_3$); из I и 2-фенил-I образуется только димер (IIв) ($R' = C_6H_5$); скатол дает с 2-метил-I димер (IIг) ($R' = R'' = CH_3$), причем образуется также дискатол; 1,3-диметил-I димеризуется в 1,1,3,3-тетраметилдииндолил-2,2′ (IV), аналогичный дискатолу; 2,5-диметилпиррол образует с I димер — 3-(индолил-2)-2,5-диметилпиррол (V) и тример — 2-[β-(*бис*-2,5-диметилпиррил-3)-этиланилин (VI). Полученные димеры и тримеры охарактеризованы в виде ацильных производных, причем ацилируется N-атом индолениновой части молекулы; при ацилировании **IIа, б** малеиновым ангидридом кроме малеильных производных (МП) получены фумарильные производные (ФП) **IIа, б**; те и другие гидрированы в сукцинильные производные (СП) **IIа, б**, полученные также ацилированием **IIа, б** янтарным ангидридом. **IIг** с малеиновым ангидридом дает МП; в полярных р-рителях образуется изомер, которому приписано строение (**VII**), т. пл. 257—258° (разл.; из CH_3CN). Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными характеристиками, показывающими наличие индолениновой части молекулы, и сопоставлением с димером I (все R = H), синтезированным другим путем. Димер **IIIб** неидентичен диметилтрииндолу, т. пл. 165—166°, полученному р-цией трииндола с CH_3J в присутствии K_2CO_3 и, по-видимому, имеющему строение III ($X = Y = CH_3$). В р-р 76,2 ммоля **I** и 76,2 ммоля 2-метил-I в 150 *мл* абс. эфира очень медленно пропускают сухой HCl, через 10 мин. скорость тока HCl увеличивают и через 1 час отделяют хлоргидрат (ХГ) **IIа**, выход ~100%, т. пл. 133—135°. К 0,07 моля ХГ **IIа** в 250 *мл* CH_2Cl_2 приливают 50 *мл* воды, нейтрализуют конц. NH_4OH, органич. слой отделяют, сушат, вносят 72,3 ммоля малеинового ангидрида, размешивают 3 часа и отделяют МП **IIа**, выход 38%, т. пл. 156—157° (разл.; из CH_3CN); из маточного р-ра спустя 3 дня получают ФП **IIа**, выход 19%, т. пл. 215—217° (разл.; из ацетона). Аналогично синтезируют следующие производные **IIа** (приведены производное, т. пл. в °С): сукцинильное, 135—137; итаконильное, 171—172 (разл.); цитраконильное, 146—147 (разл.). При быстром пропускании HCl в описанном выше опыте получают **IIIа**, выделяемый в виде СП, выход 15%, т. пл. 224—225°, или цитраконильного производного, выход 62%, т. пл. 196—197° (разл.). Теми же методами получают (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С, производное, т. пл. в °С): II (все R = H), 93, —, итаконильное производное, 164—165 (разл.; из сп.), бензолсульфонильное производное, 170—172 (из 60%-ного сп.); дискатол, 98, —, оксалат, 184—185 (из сп.); **IIб**, 98, 134—135 (из CH_3OH), ХГ, 149—151, МП, 164—165 (разл.; из CH_3CN); ФП, 211—212,5 (разл.; из CH_3CN), СП, 181—182 (разл.; из CH_3CN); **в**, 23, —, МП, 189,5—191,5 (разл.; из CH_3CN); **г**, 37, —, МП, 154—155 (разл.; из CH_3CN); **IIIб**, 14, 165—166 (из CH_3OH), МП, 183—183,5 (разл.; из CH_3CN), моно K-соль МП **IIIб**, т. пл. 283—285° (разл.; из CH_3OH); **IV**, 94, 124—125,5 (из сп.), ХГ, 113—117; **V**, 90, —, ХГ, 134—136, МП, 156—157,5 (разл.; из CH_3CN); **VI**, 41, 197—199 (из сп.), —. М. Карапетян

9Ж153. Новая перегруппировка, включающая димеры индолов. Noland Wayland E., Hammer Charles F. A novel rearrangement involving indole dimers. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1536—1542 (англ.).—Щел. гидролиз некоторых из описанных (см. реф. 9Ж152) димеров индола сопровождается перегруппировкой. Так при гидролизе малеильных производных (МП) и фумарильных производных (ФП) соединений (I) ($R = CH_3$, $R' = R'' = H$) (**Iа**) (см. димер **IIа** в реф. 9Ж152) вместо ожидаемой индолил-3-янтарной к-ты (II) получают индол, (2-метилиндолил-3)-янтарную к-ту (III), которая образуется также вместе со скатолом при гидролизе МП I ($R = H$, $R' = R'' = CH_3$), и соединения (IV) (см. ф-лу **VII** в реф. 9Ж152). МП I ($R = R'' = H$, $R' = C_6H_5$) (**Iб**) гидролизуется в (2-фенилиндолил-3)-янтарную к-ту (V), строение которой подтверждено встречным синтезом. Итаконильное и цитраконильное производные **Iа** превращаются при щел. гидролизе в одну и ту же к-ту, которой приписано строение 2-метил-2-(2-метилиндолил-3)-янтарной к-ты (VI). МП и ФП I ($R = R' = CH_3$, $R'' = H$) (**Iв**) гидролизуются без перегруппировки, образуя Iв и янтарную к-ту; МП и ФП дискатола также не подвержены перегруппировке. МП и ФП **Iв** и дискатола, а также МП 1,1,3,3-тетраметилдииндолил-2,2′ гидролизуются без перегруппировки в исходные димеры и соответствующие к-ты. Перегруппировка, по-видимому, связана с миграцией ацильного остатка из положения 1 индолeнинового цикла в положение 3 индольного цикла димера через промежуточное спиросоединение и может быть использована для получения II и ее производных и (индолил-3)-пропионовой к-ты. С целью сопоставления синтезирован ряд ацилпроизводных индолина (VII), т. кип. 65—67°/0,5—1,5 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,5866

[пикрат, т. пл. 174—176° (из бзл.)], полученного гидрированием индола над скелетным Ni в абс. спирте при 95—101° и 100 *ат*. При гидрировании 2-метилиндола в тех же условиях получены 2-метилоктагидроиндол, выход 38%, т. кип. 79—84°/19 *мм*, $n^{28,8}D$ 1,4786, и 2-метил-VII, выход 34%, т. кип. 112—114°/19 *мм*, 108°/17 *мм*, $n^{28,8}D$ 1,5653; пикрат, т. пл. 159—160° (из бзл.). Ацилированием VII малеиновым ангидридом в C_6H_6 синтезирован сольват МП VII, т. пл. 128—130° (с выделением C_6H_6), затвердевающий и плавящийся вторично при 158—159° (из CH_3CN). Обычными приемами синтезированы 1-сукцинил-VII, выход 88%, т. пл. 167—168° (из CH_3CN), и 1-малеил-2-метил-VII, выход 81%, т. пл. 114—144,5° (из бзл.), гидролизованные 30%-ным р-ром KOH в VII и 2-метил-VII. 27 ммолей МП Ia и 90 *мл* 30%-ного KOH кипятят 3 часа, извлекают эфиром индол, выход 87%, подкисляют ~50%-ной H_2SO_4 и извлекают эфиром III, выход 96%, т. пл. 209—212° (разл.; из CH_3CN). При гидролизе ФП Ia получают III, выход 87%. Аналогично из МП Iб получают V, выход 79%, т. пл. 255—258°; комплексное соединение с CH_3CN, т. пл. 189—190° (из CH_3CN). Смесь 76 ммолей 2-фенилиндола и 7,6 ммоля малеиновой к-ты нагревают 15 мин. при 140° и получают V. 7,6 ммоля смеси комплексного соединения V с CH_3CN и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 2,5 дня при ~20°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток растворяют в смеси CH_2Cl_2-петр. эфира, выдерживают 30 дней при 0° и отделяют ангидрид V, выход 35%, т. пл. 194° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). Описанным выше способом получают VI, выход 37%, т. пл. 223—224,5° (из CH_3CN), которую выдерживают 3 дня с $(CH_3CO)_2O$, кипятят 1 час, оставляют на 2 дня, отгоняют р-ритель и получают (см. выше, выдержка 3 дня) ангидрид VI, выход 50%, т. пл. 144° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). 0,09 моля 2-метилиндола и 0,1 моля итаконового ангидрида нагревают 15 мин. при 100° и получают ангидрид (2-метилскатил-3)-янтарной к-ты (VIII к-та), выход 87%, т. пл. 134—135° (из бзл.), который гидролизуют кипящим р-ром KOH в VIII, выход 73%, т. пл. 149—151° (разл.; из бзл.). Гидролизуют МП 3-(индолинил-2)-индола и получают II, т. пл. 197—198,5°.

М. Карапетян

9Ж154. О поведении дезоснования из 1,4,4-триметилпиперидина. Lukeš Rudolf, Hofman Jiři. Über das Verhalten der Desbase aus 1.4.4-Trimethyl-piperidin. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 11, 2556—2561 (нем.).— При расщеплении по Гофману 1,4,4-триметилпиперидина (I) получен 1-диметиламино-3,3-диметилпентен-4 (II), расщеплением которого получен 3,3-диметилпентадиен-1,4 (III). При обработке II Br_2 в р-ре HBr получен бромгидрат 1-диметиламино-3,3-диметил-4,5-дибромпентана (IV), который циклизуется в бромид 1,1,4,4-тетраметил-3-бромпиперидиния (V). К р-ру 57 *г* $LiAlH_4$ в 1200 *мл* эфира прибавляют в течение 6 час. р-р 157,5 *г* метилимида β,β-диметилглутаровой к-ты и кипятят 18 час. Избыток $LiAlH_4$ разлагают 200 *мл* воды, отделяют эфирный слой, водн. слой подщелачивают 1200 *мл* 30%-ной KOH и перегоняют с паром. Дистиллят (4 *л*) нейтрализуют HCl, упаривают, подщелачивают KOH и экстрагируют эфиром. Из объединенных эфирных экстрактов выделяют I, выход 80%, т. кип. 142°/740 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, d_4^{20} 0,81294; пикрат (ПК), т. пл. 232° (из воды); бромметилат, т. пл. 348° (из 90%-ного сп.). 31 *г* бромметилата I в 200 *мл* воды обрабатывают Ag_2O (из 34,4 *г* $AgNO_3$) в течение 2 час. при 20°, фильтруют, фильтрат перегоняют, остаток перегоняют с паром, получают II, выход 83%, т. кип. 149°, $n^{20}D$ 1,4313, d_4^{20} 0,7739; ПК, т. пл. 164° (из воды); бромметилат, т. пл. 288° (из сп.). Аналогично из 21 *г* бромметилата II, получают III, выход 34,6%, т. кип. 70°/742 *мм*, $n^{20}D$ 1,4088, d_4^{20} 0,7051. При гидрировании 0,154 *г* III с 0,03147 *г* PtO_2 получен 3,3-диметилпентан, т. кип. 91° (баня), $n^{20}D$ 1,3917. К 16,8 *г* II в 100 *мл* 40%-ной HBr прибавляют при 0° 25,3 *г* Br_2 в 220 *мл* 40%-ной HBr, получают IV, выход 75%, т. пл. 183° (из сп.). К р-ру 37,8 *г* IV в 540 *мл* воды при 15° прибавляют 5,5 *г* NaOH в 50 *мл* воды, через 12 час. упаривают в вакууме до 60 *мл*, получают V, выход 86,4%, т. пл. 260° (из воды). 18,5 *г* V в 400 *мл* воды встряхивают с Ag_2O (из 46,8 *г* $AgNO_3$), фильтруют, отбирают 30 *мл* фильтрата и к ним прибавляют 0,9 *г* пикриновой к-ты, выделяют ПК гидроокиси 1,1,4,4-тетраметилтетрагидропиридиния (VI основание), выход 0,8 *г*, т. пл. 172—172,5° (из сп.). 467 *мл* р-ра VI подкисляют 7 *г* лед. CH_3COOH и перегоняют, из дистиллята отделяют масло, высушивают и разгоняют на колонке, получают 3 фракции: А, 0,6 *г*, т. кип. 55—56°, Б, 1,6 *г*, т. кип. 139—141°, $n^{20}D$ 1,4631, d_4^{20} 0,8467 [1,4,4-триметил-Δ^2-тетрагидропиридин (VII)], и В, т. кип. 1250/10 *мм*. Получены ПК, VII, т. пл. 157° (из сп.), и перхлорат VII, т. пл. 80° (из эф.-сп.). При гидрировании 0,6432 *г* VII с 0,0245 *г* PtO_2 получен 1,4,4-триметилпиперидин; ПК, т. пл. 229° (из воды).

Л. Аксанова

9Ж155. Разделение смеси основания промедола и 1,2,5-триметил-4-фенил-4-пиперидола. Назаров И. Н., Простаков Н. С., Михеева Н. Н. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 6, 26—30.—В синтезе промедола (хлоргидрата 1,2,5-триметил-4-фенил-4-пропионоксипиперидина) (I, II основание) (см. РЖХим, 1957, № 17, 57516) осуществлено разделение II и 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидола-4 (III) хроматографированием на Al_2O_3. К р-ру C_6H_5Li (из 5 *г* Li и 67 *г* C_6H_5Br) в 220 *мл* абс. эфира при охлаждении добавляют (N_2) 45 *г* 1,2,5-триметилпиперидона-4 (IV), 34 *г* C_2H_5COCl, через ~12 час. разлагают 15%-ной HCl, водн. слой обрабатывают Na_2CO_3, экстрагируют эфиром смесь оснований, выход 55,3 *г*, т. кип. 151—154°/4 *мм*. К 18 *г* смеси оснований в 15 *мл* безводн. C_6H_6 добавляют р-р 6,4 *г* C_2H_5COCl в 5 *мл* C_6H_6, через ~12 час. отделяют осадок, который кипятят 0,5 часа в 20 *мл* ацетона и отделяют I, выход 8,3 *г*, т. пл. 196—198°. Р-р 5 *г* I в 10 *мл* воды обрабатывают в присутствии эфира содой, выделяют из эфира 4,4 *г* II, который растворяют в 4 *мл* C_6H_6, добавляют 1,5 *г* C_2H_5COCl, получают I, выход 98,5%, хроматографируют 18 *г* смеси оснований (200 *г* Al_2O_3, р-ритель бензин), вымывают бензином CH_3OH и упаривают; из эфирного р-ра первой и второй фракций осаждают HCl (газом) I, выход 7,2 *г*, т. пл. 221—222° (из ацетона); из второй фракции кипячением с 10 *мл* бензина выделяют γ-изомер III, выход 2,2 *г*, т. пл. 105—106°. При р-ции 5 *г* Li, 67 *г* C_6H_5Br, 40 *г* IV и 38,4 *г* C_2H_5COCl после обычной обработки получают 61 *г* смеси оснований, 30 *г* которой хроматографируют (Al_2O_3, р-ритель бензин, CH_3OH), выделяют 10%-ной HCl I, выход 10,1 *г*, и III, выход 2,8 *г*. К эфирному р-ру 2,1 *г* смеси оснований, вымытых бензином, добавляют эфирный р-р 0,3 *г* HCl (газа), после обычной обработки получают 1,6 *г* I. Во всех случаях выход I 25,4—25,6%. К 0,092 моля γ-изомера III в 20 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют по каплям 0,23 моля C_2H_5COCl, перемешивают при ~20° 1 час, кипятят 7 час., через ~12 час. отделяют осадок, промывают C_6H_6 (2 × 15 *мл*) и кипятят 10 мин. в 25 *мл* ацетона, получают I, выход 15,5 *г*; маточные р-ры упаривают в вакууме, остаток растворяют в 40 *мл* воды, обрабатывают 70 *г* Na_2CO_3, экстрагируют эфиром, к остатку добавляют 20 *г* NaOH, экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют 8,4 *г* в-ва, т. кип. 148—168°/2,5 *мм*, из которого добавлением бензина осаждают 2 *г* III, т. пл. 99—105°, из фильтрата хроматографией выделяют 1,3 *г* I и 0,8 *г* γ-изомера III.

С. Суминов

9Ж156. Синтез 2,5-диоксиметилпиридина. Yoshida Michio, Kumagae Hirokichi. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 345—346, A23 (японск.; рез. англ.).—Двумя путями осуществлен синтез 2,5-диоксиметилпиридина (I). К р-ру 6 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. диоксана при 80—85° добавляют по каплям р-р

20 *г* диметилового эфира изоцинхомероновой к-ты в 300 *мл* диоксана, нагревают 8 час., добавляют 100 *мл* воды, 100 *мл* 20%-ной H_2SO_4, упаривают в вакууме, доводят насыщ. р-ром K_2CO_3 pH до 7,2, извлекают $CHCl_3$, упаривают в вакууме, получают I (масло), выход 13,99%; пикрат, т. пл. 157° (из CH_3OH). Аналогично вышеописанному (эфир, при 20°, затем кипячение 2 часа) из метилового эфира 2-метилпиридинкарбоновой-5 к-ты получают 2-метил-5-оксиметилпиридин (II), выход 26,2%, т. кип. 129—133°/7—8 *мм*, т. пл. 46°. Смесь 5,3 *г* II, 26 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 3 часа при 70—80°, добавляют 3 *мл* H_2O_2, ведут р-цию 10 час., упаривают при 20 *мм*, добавляют немного воды, упаривают, нейтрализуют K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, получают N-окись II, т. пл. 87°. Р-р 5,9 *г* N-окиси II в 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 3 часа при 100° и 1 час при 160°, добавляют ледяной воды, нейтрализуют K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют 2,5-диацетоксиметилпиридин (III), выход 52%, т. кип. 165—167°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5004; пикрат, т. пл. 102—103°. 5 *г* III кипятят 8 час. с 10%-ным NaOH, упаривают в вакууме до объема 90 *мл*, доводят pH до 7,2, извлекают $CHCl_3$, получают I, выход 64,5%, т. пл. 65—66° (из бзл.). Л. Яновская

9Ж157. Синтез и доказательство строения амида 2,4-диметил-6-оксиникотиновой кислоты. Buckles R. E., Langsjoen A., Mueller L., Svendsen I. The synthesis and proof of structure of 2,4-dimethyl-6-hydroxynicotinamide. «Proc. Minnesota Acad. Sci.», 1957—1958 (1960), 25—26, 257—258 (англ.).—Соединение с т. пл. 330°, образующееся при р-ции эфиров ацетоуксусной к-ты с аммиаком, имеет, по-видимому, строение амида 2,4-диметил-6-оксиникотиновой к-ты. При бромировании этого соединения и при его р-ции с $POCl_3$ получают соответственно амид 2,4-диметил-5-бром-6-оксиникотиновой к-ты и нитрил 2,4-диметил-6-хлорникотиновой к-ты. Восстановление соединения Zn-пылью приводит к образованию амида 2,4-диметилникотиновой к-ты и 2,4-лутидина. А. Травин

9Ж158. К изучению изомеров 1-карбэтокси-2-оксихинолизидина. Winterfeld K., Knieps R. Zur Kenntnis der Isomeren des 1-Carbäthoxy-2-hydroxychinolizidins. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 7, 706—710 (нем.).—При восстановлении 1-карбэтокси-2-оксохинолизидина (I) действием $NaBH_4$ или каталитич. гидрировании над скелетным Ni и PtO_2 образуется смесь α-, β-, γ- и δ-изомеров 1-карбэтокси-2-оксихинолизидина (II—V). Описан способ разделения изомеров (за исключением V, который образуется в очень небольшом кол-ве), основанный на различной растворимости их кислых сернокислых солей, с последующим хроматографированием на Al_2O_3. К 7,4 *г* I в 100 *мл* CH_3OH прибавляют за 3 часа 1,5 *г* $NaBH_4$, оставляют на 12 час., подкисляют 3 н. HCl, упаривают в вакууме при 30—40°, остаток растворяют в 5 *мл* воды, подщелачивают и извлекают эфиром, получают смесь II, III и V с преобладанием II. Р-р 6 *г* I в 250 *мл* спирта гидрируют при ~20° над 6 *г* скелетного Ni до поглощения вычисленного кол-ва H_2 (48 час.), получают 6,2 *г* смеси II, III, IV и V, в которой преобладает IV. Р-р 2 *г* I в 150 *мл* спирта гидрируют 24 часа при ~20° над 0,2 *г* PtO_2, получают 2,1 *г* смеси II, III и IV, состоящую главным образом из II. К р-ру 6 *г* смеси изомеров в 50 *мл* абс. спирта прибавляют при охлаждении 2,5 *г* конц. H_2SO_4, разбавляют абс. эфиром до появления мути, оставляют на 12 час. в рефрижераторе и фильтруют, в осадке получают смесь бисульфатов II и III; при обработке маточного р-ра эфиром получают дополнительное кол-во смеси бисульфатов. Р-р 5 *г* смеси бисульфатов в 30 *мл* воды подщелачивают, извлекают эфиром (25 *мл* × 8), вытяжку высушивают, упаривают, остаток высушивают 12 час. над P_2O_5 при 15 *мм*, растворяют в 80 *мл* петр. эфира и хроматографируют на 55 *г* Al_2O_3, вымывая последовательно эфиром (500 *мл*), смесью петр. эфира (50 *мл*) с 5, 10, 20 и 40%-ным C_6H_6 и эфиром (100 *мл*). Из первого и последнего элюатов, полученных при помощи петр. эфира и эфира, получают соответственно очищ. III (масло) и очищ. II (масло); смешанные элюаты содержат в первых фракциях II и III и в последних фракциях II. Р-р II (масло) в петр. эфире оставляют на несколько дней в открытом сосуде, добавляя по мере испарения р-рителя свежие порции последнего, получают кристаллич. моногидрат II, т. пл. 77,5—78,5°; бисульфат, т. пл. 201—203° (из сп.); перхлорат, т. пл. 167—168° (из сп.). Бисульфат II при нагревании до 210—220° превращается во внутреннюю соль кислого сернокислого эфира II, т. пл. 266—269° (разл.). Аналогично из III (масло) получают кристаллич. III, т. пл. 90—91° (из петр. эф.); бисульфат, т. пл. 140,5—141,5° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 192,5—193,5° (из сп.). Маточный р-р после отделения смеси бисульфатов II и III упаривают в вакууме при 25—30°, остаток растворяют в 30 *мл* воды, подщелачивают, извлекают эфиром и вытяжку обрабатывают, как указано при получении II и III. Из первого и последнего элюатов получают соответственно III и IV; смешанные элюаты содержат в первых фракциях III, IV и V и в последних только IV. Последний после очистки имеет т. пл. 100,5—101,5°. А. Травин

9Ж159. Производные 8-оксихинолинкарбоновой-5 кислоты. Ito Motoko, Matsumura Konomu. 5-carboxy-8-quinolinol derivatives. «J. Organ. Chem.» 1960, 25, № 5, 856—857 (англ.).—С целью изучения противотуберкулезной активности синтезированы производные 8-оксихинолинкарбоновой-5 к-ты (Iа—и, II к-та, где а R = OC_2H_5, X = H; б R = OC_4H_9, X = H; в R = OC_2H_5, X = NO_2; г R = OC_4H_9, X = NO_2; д R = OC_2H_5, X = NH_2; е R = OC_4H_9, X = NH_2; ж R = OC_2H_5, X = $NHCOCH_3$; з R = OC_4H_9, X = $NHCOCH_3$; и R = $NHNH_2$, X = H). Конденсацией 8-оксихинолина (III) (Lippmann E., Fleissner F., Ber., 1886, 19, 2467) с CCl_4 получают II, выход 22%, т. пл. 272° (разл.); из реакционной массы отгоняют с паром непрореагировавший III, остаток экстрагируют CCl_4, получают 1,2 *г* Iа, т. пл. 124,5—125,5°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 263° (разл.); нерастворимый в CCl_4 остаток перекристаллизовывают

ROC, X, OH, I

из разб. HCl, выделяют ХГ *бис*-8-оксихинолил-5-кетона (IV основание), т. пл. 309—311° (разл.), который разлагают р-ром Na_2CO_3, получают IV, т. пл. 282—283° (из $C_6H_5NO_2$, лед. CH_3COOH); диацетил-IV, т. пл. 201—203° (из разб. CH_3COOH). Смесь 1,9 *г* II, 2,2 *г* PCl_5 и 2,9 *г* $POCl_3$ нагревают при 100—105° 1 час, отгоняют $POCl_3$ в вакууме, остаток обрабатывают 60 *мл* холодного ацетона, насыщенного аммиаком при 0°, выделяют 8-окси-5-карбамилхинолин (V), выход 0,32 *г*, т. пл. 275—276° (разл.; из 90%-ного сп.), и 0,72 *г* II; при проведении этой р-ции 5 час. получают V, выход 0,17 *г*, и из маточного р-ра выделяют 8-хлор-5-карбамилхинолин, выход 0,4 *г*, т. пл. 230—231°; пикрат, т. пл. 200—202° (из сп.). 1,14 *г* II, 5 *мл* бутанола и 0,6 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 16 час. при 120°, получают Iб, выход 73%, т. пл. 83° (из сп.); ХГ, т. пл. 239—240° (из разб. HCl). 0,001 моля Iа—б с 4 *мл* 10%-ной HNO_3 нагревают при 80° 1 час, получают Iв, г, которые действием 2 *г* $NaHSO_3$ в аммиачно-спирт. р-ре при ~20° восстанавливают в Iд, е; последние ацилируют $(CH_3CO)_2O$ с CH_3COONa в эфире при ~20° 4 дня, получают соответствующие производные Iж—з. Приведены I, выход в %, т. пл. в °С: в, 88, 285 (разл.; из C_6H_6); г, 84, 220 (разл.; из C_6H_6); д, 60, 132—132,5, (из эф.), ди-ХГ, т. пл. 254° (разл.; из разб. HCl); е, 80, 139—140 (из эф.), ди-ХГ, т. пл. 211° (разл.; из разб. HCl); ж, ~100, 192 (из C_6H_6); з, ~100, 185—186 (из C_6H_6). 0,25 *г* Iв и

0,5 *г* 80%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ нагревают 13 час. при 100°, получают Iв, выход 59%, т. пл. 268° (разл.; из CH_3OH). В. Демьянович

9Ж160. **Соединения акридизиния циклизацией оксимов.** Bradsher C. K., Solomons T. W. G., Vaughan F. R. Acridizinium compounds by the cyclization of oximes. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 5, 757—759 (англ.).—Пиколиновый альдоксим C_5H_4N-2-C(R)==NOH (Iа, б, где а R = H, б R = CH_3) образует с галоидными бензилами соли 1-арилметил-2-(1-оксиминоалкил)-пиридиния (II). Циклизацией II с HBr получают соли замещ. акридизиния (III). В р-р 0,01 моля Iа, б в 5—6 *мл* диметилформамида добавляют 0,011 моля бензилбромида, выдерживают 5—7 дней, осадок растирают с этилацетатом и промывают эфиром, получают бромиды II (приведены алкил, арил, т. пл. в °C): H, C_6H_5, 202; H, 4-$CH_3C_6H_4$, 206; H, 1-$C_{10}H_7$, 200—201; CH_3, C_6H_5, 153 (разл.; из CH_3OH-этилацетата); CH_3, 4-$CH_3C_6H_4$, 172 (разл.; из CH_3OH-этилацетата); CH_3, 3-$CH_3OC_6H_4$ (IIа), 122 (разл.; из CH_3OH-этилацетата). 1 *г* II кипятят в 5—10 *мл* 48%-ной HBr, отгоняют в вакууме, добавляют 10 *мл* спирта, упаривают и перекристаллизовывают из спирта, получают бромиды III (приведены заместитель, время кипячения в час., выход в %, т. пл. в °C): —, 6, 89, 240—241; 9-CH_3, 4, 28, 192—194 [пикрат, (ПК), т. пл. 248—250°]; бенз-[h], 1,25, 85, 304—307; 11-CH_3, 8, 21, 199—201; 9,11-$(CH_3)_2$, 0,5 40 (ПК), 208—209,5 (ПК); 8-OH-11-CH_3 (IIIа), 0,75, 99, 302—303 (ПК, т. пл. 201—203°). 2 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 2 *г* 6-метилпиридинальдегида-2 в 5 *мл* абс. CH_3OH кипятят 14 час., CH_3OH отгоняют в вакууме, остаток промывают эфиром, растворяют в 25 *мл* конц. HCl и кипятят 8 час., отгоняют в вакууме, остаток растворяют в спирте и выделяют в виде ПК 4-метил-III, выход 2,5%, т. пл. 230—233° (разл.; из ацетона). К 0,8 *г* бромида IIа добавляют 50 *мл* жидкого HF. Последний испаряют за 2 дня, остаток растворяют в спирте, получают в виде ПК IIIа, выход 75%. Ф. Псальти

9Ж161. **Синтезы в ряду 3-азафлуорена. Часть II. Новый синтез 3-азафлуоренона.** Chatterjea J. N., Prasad K. Synthesis in the 3-azafluorene group. Part II. A new synthesis of 3-azafluorenone, «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 6, 357—362 (англ.).—Предложен метод получения 3-азафлуоренона (I) через 7,8-бензизохинолин (II), а также метод получения 1-метил-7,8-бензизохинолина (III). 1-моль 2-нафтонитрила прибавляют при —2° к р-ру $Li(OC_2H_5)_3AlH$ (из 1,5 н. $CH_3COOC_2H_5$ и 1,3 моля $LiAlH_4$), смесь перемешивают при 0° 3 часа, избыток гидрида разлагают, получают 2-нафтальдегид (IV), выход 50%. 10 *г* IV, 30 *г* малоновой к-ты, 2 *мл* пиперидина и 50 *мл* пиридина нагревают 6 час. при ~100°, получают 12,2 *г* β-2-нафтилакриловой к-ты (V), т. пл. 195°. К суспензии 10 *г* V в воде при 40—50° и перемешивании постепенно прибавляют 400 *г* амальгамы Na, подкисляют, получают 8,9 *г* β-2-нафтилпропионовой к-ты (VI), т. пл. 135° (из водн. сп.). VI циклизуют при нагревании с $SnCl_2$, разлагают водой, экстрагируют эфиром, получают 8 *г* 6,7-бензинданона-1 (VII); из нерастворимого оловянного комплекса получают при экстракции кипящим пиридином еще 3 *г* VII; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 295° (разл.; из CH_3COOH). 8 *г* VII растворяют в 25 *мл* спирта, содержащем 15 *г* амилнитрита, нагревают при ~100°, к р-ру при перемешивании добавляют 6 *мл* конц. HCl, перемешивают 1 час, охлаждают, получают 7,5 *г* 2-изонитрозо-6,7-бензинданона-1 (VIII), т. пл. 234—235° (из сп.). Р-р 6 *г* VIII в 60 *мл* теплого 10%-ного NaOH обрабатывают при перемешивании при 40° 8 *г* *n*-толуолсульфохлорида, нагревают при ~100°, добавляют 40 *мл* 10%-ного NaOH, кипятят 4 часа, охлаждают, подкисляют, экстрагируют эфиром, получают 5 *г* 1-карбоксинафталинуксусной-2 к-ты (IX), т. пл. 184—185° (из воды); 4,9 *г* IX этерифицируют избытком CH_2N_2 в эфире, получают 4,12 *г* диметилового эфира (X), т. кип. 184°/2 *мм*. Смесь 4 *г* X в 40 *мл* сухого эфира и 5 *г* метилформиата прибавляют к безводн. CH_3ONa (из 0,8 *г* Na) при перемешивании и 20°, оставляют на 12 час., прибавляют еще 3 *г* метилформиата, перемешивают 1 час, к остатку после удаления эфира добавляют 12 *мл* воды, 5 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* конц. HCl, нагревают при ~100°, получают 2,9 *г* метилового эфира 7,8-бензизокуминкарбоновой-4 к-ты (XI), т. пл. 157° (из CH_3COOH). 2,8 *г* XI омыляют смесью 6 *мл* CH_3COOH и 8 *мл* конц. HCl в течение 12 час., после охлаждения и разбавления водой выделяют смесь, содержащую 1,5 *г* 7,8-бензизокумарина (XII) и 1,2 *г* 7,8-бензизокумаринкарбоновой-4 к-ты (XIII); смесь XII и XIII разделяют $NaHCO_3$, XIII декарбоксилируют при нагревании до ~250° с 0,1 *г* медной бронзы, перегоняют, получают 2,1 *г* XII, т. пл. 144° (из сп.). Смесь 2 *г* XII и 10 *мл* насыщ. спирт. р-ра аммиака нагревают 10 час. при 140° в запаянной трубке, получают 1-окси-7,8-бензизохинолин (XIV), т. возг. 202°. XIV превращают в 1-хлор-7,8-бензизохинолин (XV). 1,2 *г* XV восстанавливают 0,4 *г* 5%-ного Pd/C в р-ре CH_3OH с 0,5 *г* KOH, за 20 мин. выделяют 0,95 *г* II; пикрат, т. пл. 232° (из C_4H_9OH); пикролонат, т. пл. 278—280° (разл.; из C_4H_9OH). К кипящей смеси 0,85 *г* II в 80 *мл* воды прибавляют за 30 мин. насыщ. р-р 2,2 *г* $KMnO_4$, фильтруют, промывают водой, фильтрат упаривают до 5 *мл*, подкисляют CH_3COOH, получают 0,5 *г* 3-*о*-карбоксифенилизоникотиновой к-ты (XVI), т. пл. 265° (разл.). 0,45 *г* XVI подвергают пиролизу при 360° в трубке за 10 мин., экстрагируют горячим C_6H_6 и очищают хроматографированием (Al_2O_3), из р-ра C_6H_6 экстрагируют разб. HCl, подщелачивают и экстрагируют эфиром, получают 15 *мг* I, т. пл. 128—129° (из сп.). Р-р 30 *г* этилового эфира 2-нафтилуксусной к-ты в 50 *мл* эфира прибавляют к 10 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира при кипении, смесь перемешивают 0,5 часа, разлагают избыток гидрида, эфир сушат, остаток перегоняют, получают 23 *г* β-2-нафтилэтанола (XVII), т. пл. 70—71°. Смесь 22 *г* XVII, 5,5 *г* параформальдегида и 125 *мл* CS_2 насыщают сухим HCl (газом) при охлаждении ледяной смесью и перемешивании 8 час., смесь оставляют на 12 час. при 20°, обрабатывают ледяной водой, органич. слой сушат, после удаления р-рителя остаток перегоняют, получают 12,5 *г* 7,8-бензизохромана (XVIII), т. кип. 150—155°/2,5 *мм*, т. пл. 38—40° (из петр. эф.); пикрат, 134—135° (из сп.); в остатке [ди-(β-2-оксиэтил)-α-нафтил]-метан, т. кип. 270—275°/2,5 *мм*, кристаллизующийся при стоянии (т. пл. 58°); ди-3,5-динитробензоат, т. пл. 174° (из сп.). К р-ру 10 *г* XVIII в 10 *мл* CCl_4 прибавляют 8 *г* Br_2 в 10 *мл* CCl_4 на солнечном свету, перемешивают 0,5 часа в УФ-свете, р-ритель удаляют, остаток нагревают 1 час при 140° в вакууме, перегоняют, получают в-во с т. кип. 180—190°/2,5 *мм*, которое не дает бисульфитного производного; получают 0,4 *г* 2,4-динитрофенилгидразона β-(2-оксиэтил)-нафтальдегида, т. пл. 274° (из CH_3COOH). К суспензии 2,5 *г* ω-ацетамино-2-ацетонафтона в 50 *мл* воды при сильном перемешивании постепенно прибавляют р-р 2 *г* KBH_4 в 10 *мл* воды, перемешивают 10 час., оставляют на 12 час., фильтруют, промывают ледяной водой, получают 1,2 *г* N-ацетил-β-окси-β-(2-нафтил)-этиламин, т. пл. 95°. Р-р 0,5 *г* последнего в ксилоле обрабатывают 3 *г* P_2O_5 при кипении, прибавляют P_2O_5 (2 × 3 *г*) с интервалами в 0,5 часа, через 1,5 часа нагревания смесь охлаждают, получают небольшое кол-во III; пикрат, т. пл. 245° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1961, 8Ж168. И. Лебедева

9Ж162. **Образование метиленбиспроизводных.** Mehta C. M., Patel G. H. Formation of methylene-*bis*-derivatives. «Current Sci.», 1960, **29**, № 3, 95—96 (англ.).—При кипячении ариламидов ацетоуксусной к-ты CH_3COCH_2CONHR (I) с $OHCH_2SO_3Na$ в 90%-ном CH_3OH образуются метиленбиспроизводные типа $RNHCOCH(COCH_3)CH_2CH(COCH_3)CONHR$ (II). Р-ция

протекает, по-видимому, через промежуточное соединение $RNHCOCH(COCH_3)CH_2SO_3Na$, которое при взаимодействии со второй молекулой **I** образует **II**, выход **II** (после кристаллизации из CH_3COOH) 55—60%. При нагревании **II** с $(CH_3CO)_2O$ и конц. H_2SO_4 получают с выходом 40—45% соответствующие производные 3,3′-метилен-*бис*-(2-окси-4-метилхинолина). К смеси 0,01 моля **II** ($R = C_6H_5$) и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ постепенно прибавляют 3 *мл* конц. H_2SO_4, оставляют на 30 мин. при ~20°, нагревают 5 мин. при ~100°, выливают в ледяную воду, фильтруют, получают 3,3′-метилен-*бис*-(2-окси-4-метилхинолин). А. Травин

9Ж163. **Исследования в области химии цианиновых красителей. XV. Цианиновые красители, содержащие в качестве заместителей фталимидные остатки.** Ушенко И. К., Човник Л. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2658—2664.—Конденсацией фталевого ангидрида (I) с аминобензтиазолами, аминобензоксазолами и аминохинолинами получены следующие производные бензтиазола (**II**): 2-метил-6-фталимидо-**II** (**III**), 2-метил-5-фталимидо-**II** (**IV**), 2-этил-6-фталимидо-**II** (**V**), 2-метил-меркапто-6-фталимидо-**II** (**VI**), 2-метил-6-диметиламино-5-фталимидо-**II** (**VII**), 2-фталимидо-**II** (**VIII**), а также 2-метил-6-фталимидобензоксазол (**IX**) и 2-метил-6-фталимидохинолин (**X**). Некоторые из этих оснований действием этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (**XI**) превращены в четвертичные соли, конденсированные с ортоэфирами карбоновых к-т в карбоцианины, а с *n*-диметиламинобензальдегидом (**XII**) в стирилы. Исходные гетероциклич. амины получены восстановлением соответствующих нитросоединений. Молярные кол-ва амина и **I** нагревают до 140—185°, затем затвердевший плав нагревают до 215—230°, выдерживают при этой т-ре 3—5 мин., растирают, промывают кипящим спиртом и получают (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С): **III**, 70, 219 (из C_4H_9OH); **IV**, 82, 247 (из *изо*-$C_5H_{11}OH$); **V**, 77, 157 (из C_4H_9OH); **VI**, 80, 210 (из *изо*-$C_5H_{11}OH$); **VII**, 56, 214—215 (из C_4H_9OH); **VIII**, 75, 247—248 (из C_4H_9OH); **IX**, 60, 239—240 (из C_4H_9OH); **X**, 71, 205—206 (из C_4H_9OH). 2,9 *г* **III** и 6 *г* **XI** нагревают 7 час. при 150—160°, растворяют в кипящей воде, р-р промывают C_6H_6, упаривают и выделяют этил-*n*-толуолсульфонат (ЭТС) **III**, выход 95%. Аналогично получают ЭТС **IV—VI**, выходы 91, 82 и 75%. 0,98 *г* ЭТС **III**, 1 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ или $C_2H_5C(OC_2H_5)_3$ и 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 15—25 мин., продукт растворяют в CH_3OH, выливают в горячий р-р KJ и отфильтровывают 3,3′-диэтил- или 3,3′,9-триэтил-6,6′-дифталимидотиакарбоцианинйодиды, выходы 29 и 24%, т. пл. 220—223 и 215—216° (из сп.). Аналогично из ЭТС **IV** и $HC(OC_2H_5)_3$ или $C_2H_5C(OC_2H_5)_3$ получают 3,3′-диэтил-3,3′,9- триэтил-5,5′- дифталимидотиакарбоцианинйодиды, выходы 34 и 21%, т. пл. 229—230 и 212—214°. 0,49 *г* ЭТС **III** или 0,5 *г* ЭТС **V**, 0,15 *г* **XII** и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. и водн. р-ром KJ осаждают йодэтилат 2-(*n*-диметиламиностирил)- и 2-(*n*-диметиламино- β-метилстирил)-6- фталимидобензтиозолов, т. пл. 231—233° (разл.; из сп.) и 205—206° (разл.). К 20,8 *г* 2-этил-6-нитро-**II** в 115 *мл* конц. HCl при 55—65° добавляют (2,5—3 часа) 19,2 *г* губчатого Sn, перемешивают (65—70°, 3 часа), через ~12 час. разбавляют 200 *мл* воды, нагревают до растворения осадка, к фильтрату добавляют избыток NaOH и отфильтровывают 2-этил-6-амино-**II**, выход 90%, т. кип. 182—183°/2—3 *мм*, т. пл. 72° (из толуола); ацетильное производное, т. пл. 138° (из 50%-ного сп.). 58,2 *г* 2-метил-6-нитро-**II** (т. пл. 163—164°) восстанавливают Sn и HCl и выделяют 2-метил-6-амино-**II**, выход 95%, т. кип. 169—171°/2—3 *мм*, т. пл. 118—119°. 2-метил-5-ацетиламино-**II**, выход 91%, т. пл. 160—161° (из водн. сп.), получают кипячением 16,4 *г* амина с 13 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 50 *мл* C_6H_6. 2-метилмеркапто-6-нитро-**II** восстанавливают $SnCl_2$ и HCl при 65—70° и выделяют 2-метилмеркапто-6-амино-**II**, выход 80%, т. кип. 185—187°/2—3 *мм*, т. пл. 109—110°; ацетильное производное, т. пл. 167° (из сп.). 2-метил-6-нитробензоксазол восстанавливают Fe и водн. CH_3COOH в 2-метил-6-аминобензоксазол, выход 53%, т. пл. 146—147° (из бзл.). Смесь 70 *г* *n*-нитроанилина, 750 *мл* CH_3OH, 500 *мл* воды, 80 *мл* паральдегида и 60 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа, разбавляют 1,4 *л* воды, через ~12 час. р-р декантируют, нейтрализуют 20%-ным NaOH и отделяют 6-нитрохинальдин, выход 27%, т. пл. 172—173° (из сп.), который восстанавливают Sn и HCl при 65—70° в 6-аминохинальдин, выход 76%, т. пл. 190—191° (из водн. сп.). Часть XIV см. РЖХим, 1960, № 13, 52048. С. Г.

9Ж164. **Реакция Бишлера-Напиральского в смеси пятиокиси фосфора с пиридином. IV. Синтез производных 1-ацетонилизохинолина.** Itoh Nobuo. Bischler-Napieralski reaction in phosphorus pentoxide-pyridine. IV. Synthesis of 1-acetonylisoquinoline derivatives. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 5, 441—444 (англ.).—Циклизацией 3,4-диметоксифенетиламмониевой соли 3,3-этилендиоксимасляной к-ты (**I**, **II** к-та) в смеси P_2O_5 и C_5H_5N получен 1-(2,2-этилендиоксипропил)-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (**III**), гидролизованный в 1-ацетонил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (**IV**); строение **IV** подтверждено восстановлением по Хуан-Минлону в 1-пропил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин, т. пл. 174—175° (из сп.); нагреванием с $POCl_3$ **IV** циклизован в 2-метил-8,9-диметокси-5,6-дигидро-2Н-изоксазоло-[3,2-a]-изохинолин (**V**), образующийся также при циклизации N-3, 4-диметоксифенетиламида 3,3-этилендиоксимасляной к-ты (**VI**). Строение **V** подтверждено данными УФ-спектра и расщеплением в R-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**VII**) [R = 1-(2-оксипропил)] (**VIIa**). N-ацетильное производное (АП) **VIIa** окислено CrO_3 в **VII** (R = = 1-ацетонил-2-ацетил) (**VIIб**). гидролизованный в **VII** (R = 1-ацетонил) (**VIIв**). К спирт. р-ру 4 *г* гомовератриламина (**VIII**) постепенно приливают 4 *г* **II** в 20 *мл* асб. эфира и отделяют **I**, выход 100%, т. пл. 115° (из бзл.). В кипящий р-р 5 *г* **I** в 80 *мл* C_5H_5N вносят в 4 приема смесь 15 *г* P_2O_5 и 80 *г* песка, кипятят 6 час. и выделяют 3,2 *г* **III**, который гидролизуют 10%-ной HCl, р-р подщелачивают, продукт хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и получают 2,3 *г* **IV**, т. пл. 65—67° (из бзл.); пикрат (ПК), т. пл. 206—207° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 168° (разл.; из сп.). 0,5 *г* **IV** в 3 *мл* C_6H_6 и 1,5 *г* $POCl_3$ кипятят 20 мин., разбавляют петр. эфиром, через некоторое время сливают верхний слой, продукт растворяют в воде, подщелачивают K_2CO_3 и извлекают C_6H_6 0,5 *г* **V**, т. пл. 140—141° (из *н*-C_6H_{14}). Смесь 5,7 *г* **II** в 25 *мл* C_6H_6 и 6,3 *г* $SOCl_2$ в 15 *мл* C_6H_6 нагревают 3 часа при 40—45°, полученный р-р вливают в р-р 6 *г* **VIII** в 20 *мл* C_6H_6, подщелачивают NaOH, размешивают 1 час и из органич. слоя выделяют 6,5 *г* **VI**; ДНФГ, т. пл. 159—160°. 2,8 *г* **VI** в 20 *мл* C_6H_6 и 5 *г* $POCl_3$ кипятят 2 часа, отгоняют C_6H_6 и $POCl_3$, остаток обрабатывают 30 *мл* 5%-ной HCl и спиртом, нагревают 0,5 часа, встряхивают с C_6H_6, подщелачивают NH_4OH и извлекают эфиром 1,5 *г* **V**. 1 *г* **V** в 20 *мл* спирта, содержащего 0,5 *мл* 10%-ной HCl, гидрируют над PtO_2, отгоняют спирт, продукт растворяют в воде, подщелачивают K_2CO_3 и извлекают C_6H_6 1 *г* **VIIa**, т. пл. 214° (разл.; из сп.). Ацетилируют **VIIa** CH_3COCl в 10%-ном р-ре Na_2CO_3 на холоду, полученное O,N-ди-АП гидролизуют р-ром NaOH в CH_3OH (кипячение 3 часа) и выделяют АП **VIIa**, которое (0,5 *г*) растворяют в 5 *мл* C_5H_5N, приливают 0,2 *г* CrO_3 в 10 *мл* C_5H_5N, размешивают 2 часа, выдерживают 16 час., разбавляют водой и извлекают эфиром 0,3 *г* **VIIб**; ДНФГ, т. пл. 139—140° (из сп.). 0,2 *г* **VIIб** нагревают 3 часа с 10%-ной HCl и выделяют 0,12 *г* **VIIв**, т. пл. 203—204° (разл.; из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 21, 84787. М. Карапетян

9Ж165. **5-дибенз-[b, f]-азепин.** Bergmann Ernst D., Rabinovitz Mordecai. 5-Dibenzo[b, f]azepine.

«J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 827—828 (англ.).—Восстановление акридинкарбоновой-9 к-ты (I) получают 9-оксиметил-9,10-дигидроакридин (II), дегидратация которого под действием полифосфорной к-ты приводит к образованию 5-дибенз-[b, f]-азепина (III). К суспензии 40 *г* I в эфире добавляют (N_2) при охлаждении 13 *г* $LiAlH_4$, кипятят 3 часа, разлагают водой и ацетоном, декантируют, остаток экстрагируют эфиром и C_6H_6, упаривают, выделяют легко окисляющийся II, выход 80%, т. пл. 135—136° (из бзл.-петр. эф. или CH_3OH). Смесь 2,5 *г* II и 150 *мл* полифосфорной к-ты нагревают при 160° 3 часа, добавляют воды, экстрагируют эфиром и C_6H_6, упаривают и 2-кратным хроматографированием в эфире или петр. эфире на Al_2O_3 получают III, т. пл. 189—191°. Приведены данные ИК-спектра III. С. Суминов

9Ж166. **Изучение N-окисей пиридазина.** Kumagai Manpei. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 350, A24 (японск.; рез. англ.).—Обычным способом получены N-моноокиси-3-метилпиридазина (I), т. кип. 145°/6 *мм*, и 6-метил-3-фенилпиридазина (II), т. пл. 163° (из разб. CH_3COOH). I не перегруппировывается при кипячении с $(CH_3CO)_2O$; II при кипячении 4 часа с $(CH_3CO)_2O$ превращается в 6-ацетоксиметил-3-фенилпиридазин, т. пл. 131° (из разб. сп.), на основании чего II придается структура 1-окиси. Л. Яновская

9Ж167. **Реакции амидов кислот. XXII. Синтез пиримидинов из *трис*-формаминометанов.** Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Geiger Berno. Säureamid-Reaktionen. XXII. Synthese von Pyrimidinen mittels *Tris*-formamino-methans. «Chem. Ber.», 1960, **93**, № 6, 1402—1406 (нем.).—Реакция *трис*-формаминометана (I) с кетонами RCH_2COR' в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ или $POCl_3$ приводит к образованию 4-R'-5-R-пиримидинов (II). $CH_3COC_2H_5$ дает в этих условиях II, где R = R' = CH_3; из циклопентанона и циклогексанона получаются 4,5-триметилен- и 4,5-тетраметиленпиримидины (III, IV). При аналогичной р-ции с альдегидами выходы пиримидинов очень невелики. 1 моль CH_3COCH_3, 0,5 моля I, 60 *мл* $HCONH_2$ и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ нагревают 10 час. при 155°, обрабатывают 1 н. NaOH и извлекают $CHCl_3$ II (R = H, R' = CH_3), выход 39%, т. кип. 141°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4941. Аналогично (нагревание 8—10 час., 150—160°) получают следующие II [указаны R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и т. пл. в °С его пикрата (Пк)]: H, *изо*-C_4H_9, 35, 75—76/12, 1,4824, 131—132 (из CH_3OH); H, *трет*-C_4H_9, 17, 67/14, 1,4835, 78—79 (из CH_3OH) (*n,n'*-дихлордифенилсульфамидная соль, т. пл. 141°); H, C_6H_5, 72, 140—144/14, — (т. пл. 66°), 165; H, 2-метилпиридил-5, 43, 168/14, — [т. пл. 99° (из петр. эф.)], 195—196; CH_3, CH_3, 47, 169—171/750, 1,5017 (т. пл. 2°), 162 (из сп.-этилацетата), CH_3, C_2H_5, 37, 72/11, 1,5013 110,5—111; CH_3, C_6H_5, 53, 153—154/15, —, (т. пл. 29—31°), 140 (из CH_3OH); C_2H_5, C_6H_5, 26, 161—162/13, 1,5861, 118,5—119 (из CH_3OH); а также III, выход 52%, т. кип. 90°/12 *мм*, т. пл. 36° [ПК, т. пл. 137° (из CH_3OH)], и IV, выход 36%, т. кип. 106—108°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5386; ПК, т. пл. 108°. В тех же условиях из I и паральдегида получают пиримидин, выход 8%; из I и C_2H_5CHO синтезируют 5-метилпиримидин, выход 8%, т. кип. 154°/750 *мм*, т. пл. 29—30°, $n^{20}D$ 1,4939; ПК, т. пл. 140—142°. Сообщение XXI см. реф. 9Ж70. Л. Щукина

9Ж168. **Реакции амидов кислот. XXIII. Получение имидазолов из кетонов.** Bredereck Hellmut, Effenberger Franz, Marquez Francisco, Ockewitz Karl. Säureamid-Reaktionen. XXIII. Darstellung von Imidazolen aus Ketonen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 2083—2084 (нем.).—Замещенные имидазолы (I) получаются с хорошими выходами бромированием соответствующих кетонов в избытке $HCONH_2$ с последующей обработкой образующегося галоидкетона сухим NH_3. Р-ция может быть проведена без выделения галоидкетона. К 1 молю кетона в 6 молях $HCONH_2$ приливают по каплям (1 час, 60—70°) 1 моль Br_2, нагревают 1 час при той же т-ре, р-р вливают в воду и извлекают эфиром бромкетон. Этим методом получают следующие соединения (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/12 *мм*): α-бромацетофенон, 68, 135—139 (т. пл. 49—50°); α-бромпропиофенон, 98, 130—132; α-бромбутирофенон, 89, 135—138. К 1 молю ацетофенона в 6 молях $HCONH_2$ приливают (1 час, 60—70°) 1 моль Br_2, добавляют 24 моля $HCONH_2$, в р-р пропускают 1 час при 160—170° ток сухого NH_3, выдерживают 5 час. при той же т-ре, вливают в воду, подщелачивают NH_4OH или KOH и отделяют 4(5)-фенил-I, выход 61%, т. пл. 129—130° (из воды). Аналогично из дезоксибензоина, бутирофенона и пропиофенона (или метилбензилкетона) синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): 4,5-дифенил-I, 67, 233—234 (из водн. сп.); 4(5)-этил-5(4)-фенил-I, 81, 169—170 (из бутилацетата); 4(5)-метил-5(4)-фенил-I, 83, 186—187 (из бутилацетата). М. Карапетян

9Ж169. **О нитровании хиноксалинов (дополнение).** Otomasu Hirotaka, Yoshida Kei. On the nitration of quinoxalines (addendum). «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 5, 475—478 (англ.).—2-оксихиноксалин (I) нитруется в зависимости от условий в 6-нитро-I (II) или 7-нитро-I (III). Нагреванием 2 часа с избытком $POCl_3$ II превращен в 2-хлор-6-нитрохиноксалин, т. пл. 202° (из CH_3OH); при метилировании II $(C_3H_2)_2SO_4$ в щел. р-ре при ~20° получен 1-метил-2-кето-6-нитро-1,2-дигидрохиноксалин, т. пл. 213° (из CH_3OH), синтезированный иначе кипячением 1 час смеси 1 *г* 1-метиламино-2-амино-4-нитробензола и бутилглиоксилата (IV) в спирте. При кипячении IV и 1,2-диамино-4-нитробензола (V) в спирте получена смесь II и III; последний образуется также при нитровании I смесью конц. HNO_3 и CH_3COOH. Конденсацией 1,2 *г* V и 0,8 *г* пировиноградной к-ты в 70 *мл* горячего CH_3OH синтезирован 3-метил-7-нитро-I, выход 0,8 *г*, т. пл. 255° (из ацетона); из маточного р-ра выделен 3-метил-6-нитро-I, выход 0,2 *г*, т. пл. 280° (разл.), оба в-ва превращены нагреванием с $POCl_3$ в 7-нитро- и 6-нитро-2-хлор-3-метилхиноксалины, т. пл. 153 и 136° (после возгонки в глубоком вакууме). В р-р 0,5 *г* I в 5 *мл* конц. H_2SO_4 вносят 0,35 *г* KNO_3, нагревают 10 мин. при 40°, выливают в ледяную воду и отделяют II, выход 77%, т. пл. 306° (из CH_3OH). Смесь 4 *г* IV и 4 *г* V в 8 *мл* спирта кипятят 2 часа, осадок растворяют в 1,3 *л* кипящего спирта, сгущают до 0,8 *л* и отделяют 0,8 *г* II; маточный р-р упаривают досуха и получают III, который очищают в виде 2-хлор-7-нитрохиноксалина, т. пл. 185—186° (из бзл.), и последний гидролизуют кипящей водно-спирт. HCl в III, т. пл. 275—276° (из ацетона). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 3, 9283. М. Карапетян

9Ж170. **Синтезы некоторых 8-пуринил-*бис*-(β-хлорэтил)-аминов.** Chu Shin-Hsi, Harris Jack E., Mautner Henry G. Synthesis of some 8-purinyl nitrogen mustards. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 10, 1759—1761 (англ.).—С целью изучения в-в, обладающих биологич. активностью, синтезированы 8-*бис*-(β-хлорэтил)-аминопроизводные ксантина (I), гипоксантина (II) и аденина (III). Смесь 0,0248 моля 8-бром-III и 25 *г* диэтаноламина в 50 *мл* монометилового эфира этиленгликоля кипятят 20 час. в токе N_2, р-ритель упаривают, остаток экстрагируют горячим ацетоном. К остатку добавляют спирт, фильтруют, из фильтрата выделяют 8-*бис*-(β-оксиэтил)-амино-III, выход 50%, т. пл. 245—249° (из воды). Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С): 8-*бис*-(β-оксиэтил)-амино-II, 49, 250—255 (гидрат,* разл.; из воды); 8-*бис*-(β-оксиэтил)-аминогуанин (IV), 89, 321 (разл.; из воды); 8-*бис*-(β-оксиэтил)-амино-I, 47, 246 (разл.). Смесь 0,001678 моля 8-*бис*-(β-оксиэтил)-амино-III, 10 *мл*

$SOCl_2$ и 0,5 *мл* диметилформамида в 30 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3 часа в токе N_2, упаривают, остаток растворяют в абс. спирте, насыщают HCl, выделяют хлоргидрат 8-*бис*-(β-хлорэтил)-амино-III, выход 85,5%, т. пл. 155—162° (из сп.-эф.). Аналогично получены хлоргидраты (приведены основание, выход в %, т. пл. в °C): 8-*бис*-(β-хлорэтил)-амино-II, 88, 190—193 (разл.; из сп.-эф.); 8-*бис*-(β-хлорэтил)-амино-I, 19, 155 (разл.; из сп.-эф.). Приведены данные по УФ-спектрам всех полученных в-в. Л. Аксанова

9Ж171. Синтезы в ряду производных изоксантина. II. Некоторые аминокислотные производные метилированного ксантина и изоксантина. Чаман Е. С., Черкасова А. А., Головчинская Е. С., «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 1878—1884.—С целью поисков биологически активных в-в синтезированы β-(кофеин-8)-α-аланин (I), β-(теобромин-8)-α-аланин (II) и β-(изокофеин-8)-α-аланин (III). Синтез **I** осуществлен по схемам А и Б. Схема А: кофеин-8-альдегид (IV) + гиппуровая к-та (V) → 4-(кофеин-8)-метилен-2-фенилоксазолинон-5 (VIa—б) → I; схема Б: 8-(хлорметил)-кофеин + натриевое производное ацетиламиномалонового эфира (VII) → (кофеин-8-метил)-ацетиламиномалоновый эфир (VIII) → I. Для синтеза II были изучены вопросы хлорирования 8-метилтеобромина (IX) и найдены условия образования смеси 8-ди- и -трихлорпроизводных **IX**, содержащей преобладающее кол-во 8-дихлорметилтеобромина (X); из этой смеси был выделен X и гидролизован в теобромин-8-альдегид (XI). По схеме, аналогичной А, из **XI** синтезирован II. В результате хлорирования метилизокофеина (1,3,8,9-тетраметилизоксантина) (XII) действием Cl_2, предпринятого с целью получения различных моно-, ди- и три-8-хлорметилпроизводных изокофеина (XIII изокофеин) выделен только 8-трихлорметил **XIII** (XIV), гидролизом которого получен **XIII**; получить 8-монохлорметил-XIII (XV) или 8-дихлорметил-XIII в этих условиях не удалось. Поэтому **XV** был синтезирован из 8-хлор-XIII, а из **XV**, по схеме аналогичной Б, был осуществлен синтез III. В кипящую взвесь 20 *г* IX в 250 *мл* C_6H_5Cl пропускают 1 час 15 *г* Cl_2, отгоняют C_6H_5Cl, остаток извлекают горячим этилацетатом или C_6H_6 (остается 5,35 *г* IX), при охлаждении из р-ра выпадает 9,78 *г* X, т. пл. 240,5—241,5° (из этилацетата); из фильтратов от кристаллизации X выделяют 3,95 *г* 8-трихлор-IX, т. пл. 172—198°. Кипятят 17 *г* **X** с 270 *мл* воды 4 часа, при охлаждении выделяют 10,7 *г* **XI**, т. пл. 288—290° (разл. из воды); анил XI, т. пл. 283,5—283,8° (из сп.). Во взвесь 200 *г* **XII** в 2200 *мл* C_6H_5Cl пропускают 240 *г* Cl_2 при 90—100°, после охлаждения выделяют 260 *г* **XIV**, т. пл. 214,5—215° (разл.; из C_6H_6). Кипятят 200 *г* неочищ. **XIV** с 720 *мл* воды, из охлажд. р-ра 40%-ным р-ром NaOH (pH 6,7—6,8) осаждают XIII, выход 110—111 *г*, т. пл. 285—286° (из воды). Кипятят 2 *г* **XIV** с 10 *мл* спирта 2 часа, выделяют 1,66 *г* 8-карбэтокси XIII, т. пл. 261,5—262° (из сп.). Смешивают 4,7 *г* V, 1,7 *г* K_2CO_3 и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 30 мин. вносят 5,5 *г* IV, через 24—30 час. обрабатывают

I, II, IV, VI, VIII—XI   III, XII—XVI

I X=$CH_2CH(NH_2)COOH$, R = CH_3; II X = $CH_2CH(NH_2)COOH$, R = H; III X = $CH_2CH(NH_2)COOH$; IV X = COH, R = CH_3; VI X = метилен-4-(2-фенил)-оксазолинон-5, а R = CH_3, б R = H; VIII X = $CH_2CH(NHCOCH_3)(COOC_2H_5)_2$, R = CH_3; IX X = CH_3; R = H; X X = $CHCl_2$, R = H; XI X=COH, R=H; XII X=CH_3; XIII X = H; XIV X = CCl_3; XV X = CH_2Cl; XVI X = CH_2C = = $(COOC_2H_5)_2$ $NHCOCH_3$

50 *мл* ледяной воды и еще через 2—3 часа фильтруют, получают 7,6 *г* **VIa**, т. пл. 261—262° (разл.; из CH_3COOH). Из 0,7 *г* **VIa** с 50 *мл* абс. спирта и $NaOC_2H_5$ (каталитич. кол-во) через 12 час. образуется 0,7 *г* этилового эфира α-бензоиламино-β-(кофеин-8)-акриловой к-ты, т. пл. 256—258° (из сп.). К смеси 3,6 *г* **VIa**, 2 *г* P в 12,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 13 *мл* 49%-ной HJ, кипятят 4 часа, охлаждают, фильтруют, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 100 *мл* спирта, нейтрализуют $(C_2H_5)_3N$ (pH 7) и выделяют I, выход 33%, т. пл. 275—277° (разл.; из воды). Аналогично получают II [выход **VIб** 78%, т. пл. 301—302° (разл.; из CH_3COOH)], выход 47%, т. пл. 282—284° (разл.; из воды). Кипятят 30 мин. р-р 0,74 *г* Na в 60 *мл* спирта с 7,03 *г* **VII**, вносят 7,3 *г* 8-(хлорметил)-кофеина, через 1,5—2 часа отделяют осадок, выход **VIII** 9,82 *г*, т. пл. 214—215° (из сп.). Кипячением 9 *г* неочищ. **VIII** с 100 *мл* 20%-ной HCl (6 час.) получают 3,82 *г* **I**. К р-ру **VII** в 20 *мл* спирта добавляют 6,6 *г* **XV**, получают 7,9 *г* **XVII**, т. пл. 222—224° (из сп.). Из 6,6 *г* **XVII** получают III (аналогично получению I из **VIII**), выход 2,1 *г*, т пл. 254—256° (разл.; из воды). Сообщение I см. 1961, 7Ж186. Е. Г.

9Ж172. Потенциальные антагонисты пуринов. XXII. Получение и реакции некоторых производных 2-амино-6-меркаптопурина. Daves G. Doyle, Jr., Noell C. Wayne, Robins Roland K., Koppel Henry C., Beaman Alden G. Potential purine antagonists. XXII. The preparation and reactions of certain derivatives of 2-amino-6-purinethiol. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2633—2640 (англ.).—В поисках новых противоопухолевых средств синтезирован ряд 2-амино-6-алкилмеркаптопуринов (**Ia—б**, где **а** алкил = = R = CH_3 и **б** R = $CH_2C_6H_5$) из производных 2,4-диаминопиримидина (II) по схеме: 6-хлор-II (III) → → 6-меркапто-II (IV) → 6-алкилмеркапто-II (V) → 5-изонитрозо-6-алкилмеркапто-II (VI) → 5-амино-6-алкилмеркапто-II (VII) → I. Найден новый способ получения I одновременным меркаптированием и циклизацией 5-формамидо-6-окси-II (VIII) с последующим алкилированием образующегося 2-амино-6-меркаптопурина (**IX**) галоидалкилами (RX). Изучены способы алкилирования и очистки полученных I от примеси исходного **IX**. Действием Cl_2 на **Ia** в CH_3OH получен 2-амино-6-хлорпурин (X). При кипячении с р-ром NaHS **X** превращается в IX; с 1 н. HCl из **X** получается гуанин (**XI**), а при нагревании в щел. среде **X** не изменяется. При действии CS_2 в C_5H_5N на **VII** (алкил = CH_3) (**VIIa**) образуется 8-меркапто-**Ia**, метилированный в 8-метилмеркапто-Ia, который может быть также получен из 8-меркапто-IX. При действии P_2S_5 на 8-метилмеркапто-XI в C_5H_5N образуется 8-метилмеркапто-IX. Вносят 320 *г* $NaHS \cdot 3H_2O$ в 520 *мл* $(CH_2OH)_2$, прибавляют при 60° 120 *г* **III**, нагревают 30 мин. до 140—150°, размешивают при этой т-ре 30 мин., охлаждает до 60°, вливают в 1,6 *л* воды, подкисляют разб. H_2SO_4 (1:1) до pH 1; осадок растворяют в 1,6 *л* разб. NH_4OH при 50° и выделяют подкислением р-ра 85 *г* **IV**, т. разл. > 230°. Р-р 50 *г* **IV** в 0,5 *л* воды, содержащей 30 *г* KOH и 55 *г* CH_3J, размешивают 1 час при 50°, получают 46 *г* V (R = CH_3), т. пл. 202—204° (из разб. водн. NH_4OH). Аналогично получают **V** (R = *n*-C_3H_7), т. пл. 107—108° (из разб. водн. NH_4OH), и **V** (R = $CH_2C_6H_5$), т. пл. 146—148° (из блз.). **VII** синтезируют без выделения промежуточных **V** и **VI**, тремя методами: метод 1: р-р 100 *г* **IV** в 1,1 *л* 1 н. KOH размешивают 1 час при 20° с 0,73 моля RX, осадок **V** растворяют в 0,4 *л* воды с 0,2 *л* CH_3COOH, приливают по каплям р-р 60 *г* $NaNO_2$ в 150 *мл* воды (т-ра < 30°), размешивают 1 час, отсасывают **VI**, восстанавливают его в 1,1 *л* воды при 60° действием $Na_2S_2O_4$ и выделяют **VII** добавлением NH_4OH; метод 2: прибавляют 0,18 моля RX в 50 *мл* диоксана к р-ру 20 *г* **IV** в 250 *мл* водн. р-ра KOH (80°, 3 часа), нитрозируют полученный **V** в смеси 100 *мл* воды с 50 *мл* CH_3COOH р-ром 10 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды и прибавляют $Na_2S_2O_4$ в 0,8 *л* воды при 70°; метод 3: Нагревают 0,29 моля RX, 40 *г* **IV**, 36 *г* K_2CO_3 и 140 *мл* $HCON(CH_3)_2$ при 70° 1 час, добавляют 0,6 *л* воды, оса-

док нитрозируют и восстанавливают по методу 2. Этими способами получены следующие **VII** (перечислены алкил, метод, выход в % и т. пл. в °C): CH_3, 1, 67, 191—192 (из водн. CH_3OH); C_2H_5, 1, 52, 150—151 (из воды); *н*-C_3H_7, 2, 50, 145—146° (из водн. CH_3OH); *н*-C_4H_9, 2, 47, 80—90 [из *н*-C_7H_{16}-этилацетата (**XII**)]; $CH_2CH{=}CH_2$, 2, 56, 149—151 (из разб. NH_4OH); $CH_2C_6H_4Cl$-*n*, 2, 83, 173—175 (из водн. CH_3OH); $CH_2C_6H_5$, 3, 76, 177—178 (из водн. сп.). I синтезируют следующими методами: м е т о д А: кипятят 2—3 часа 250 *мл* смеси $HC(OC_2H_5)_3$ и $(CH_3CO)_2O$ (1 : 1) с 20 *г* **VII**, отгоняют р-ритель в вакууме, растворяют остаток в 0,2 *л* р-ра KOH и нейтрализуют фильтрат CH_3COOH; м е т о д Б: к 10 *г* **IX** в 150—200 *мл* 28%-ного р-ра NH_4OH прибавляют 0,065—0,07 моля RX в 25 *мл* диоксана (35—40°, 15—30 мин.), размешивают (20°, 2—5 час.), отсасывают **I**: м е т о д В): кипятят 10 *г* **IX** в 150 *мл* 1 н. KOH с ~0,07 моля RX, подкисляют р-р до pH 5; м е т о д Г) к 0,2 *л* 1 н. KOH прибавляют 10 *л* **IX** и ~0,07 моля RCHBrCOOH, кипятят 2—3 часа, прибавляют 6 н. HCl до pH 3, фильтруют, осадок размешивают в 0,3 *л* воды с избытком $NaHCO_3$ 2 часа, к кипящему фильтрату прибавляют 6 н. HCl до pH 3, охлаждают и отсасывают **I**; м е т о д Д: повторяют метод Б, но без диоксана. Получены следующие I (приведены алкил, метод получения, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, A, 89, 238—241 (из воды); C_2H_5, A, 86, 206—208 (из CH_3OH-**XII**); *н*-C_3H_7, A, 92, 191—193 (из CH_3OH-**XII**); *н*-C_4H_9, A, 76, 204—206 (из CH_3OH-**XII**); $CH_2C_6H_4Cl$-*n*, A, 87, 238—239 (из водн. CH_3OH); $CH_2C_6H_5$, A, 79, 212—214 (из водн. CH_3OH); *н*-C_5H_{11}, Б, 65,7, 202 (из водн. CH_3OH); CH_2COOH, Г, 69, >300; *н*-C_6H_{13}, Б, 55,6, 180—182 (из бзл.-**XII**); $(CH_2)_3$-$CH(CH_3)_2$, Б, 36,8, 201—203 (из **XII**-бзл.); $CH(CH_3)C_2H_5$, В, 59,4, 158—160 (из **XII**-C_7H_{15}); $CH_2CH(CH_3)_2$, В, 66,3, 188—191 (из **XII**-C_7H_{15}); $CH_2C_6H_4F$-*n*, Б, 78,1, 245—246 [из сп.-$HCON(CH_3)_2$]; CH_2CH_2COOH, Г, 56,1, 250 (разл.); $(CH_2)_3C_6H_5$, Б, 28,4, 190—192 (из сп.); $CH(COOH)C_3H_7$, Г, 62,5, 223—228; $CH_2C{\equiv}CH$, Б, 51,3, 214—216 (из воды); $(CH_2)_3CH_3$, Б, 60,1, 204—206 (из **XII**-бзл.); $(CH_2)_6CH_3$, Б, 81,7, 153—155 (из **XII**-C_7H_{15}); $CH_2CH{=}CHC_6H_5$, Б, 36,7, 204—205 (из сп.); $CH_2C_6H_3Cl_2$-2,4, Б, 50,7, 246—248 [из сп.-$HCON(CH_3)_2$]; $CH_2C_6H_4Cl$-*o*, Б, 74,2, 205 (из сп.); CH_2CN, Б, 45, 265 (разл.; из водн. сп.); $CH(CH_3)_2 \cdot H_2O$, В, 48,8, 164—165 (из **XII**-C_7H_{15}); CH_2CONH_2, Б, 79,8, 285 (разл.; из воды); $CH_2COC_6H_5$, Б, 40,2, 208—209 (из воды); $CH_2CH{=}CH_2$, Б, 45,3, 198—200 (из **XII**); $(CH_2)_3OH$, Б, 64,3, 240 (разл.; из воды); 5-нитро-6-метиламинопиримидил-4, Д, 78,1, 200 [разл.; из водн. $HCON(CH_3)_2$]; $CH_2COC_6H_4Br$-*n*, Д, 54,6, 231—232 [из водн. $HCON(CH_3)_2$]; циклогексил, А, 36,9, 258—261 [из водн. $HCON(CH_3)_2$]; $CH(COOH)CH(CH_3)_2 \cdot H_2O$, Г, 48,7, 200 (разл.); $CH(COOH)(C_5H_{11})$, Г, 47,2, 215—217; $(CH_2)_3C_6H_5$, Б, 62, 121—123 (из **XII**); $CH_2C_6H_4NO_2$-*n*, Б, 78, 265 [разл; из водн. $HCON(CH_3)_2$]; $CH_2C_6H_4NO_2$-*o*, Б, 76, 235—236 [из сп. $HCON(CH_3)_2$]. В 150 *мл* насыщ. при 15° р-ра Cl_2 в CH_3OH вносят частями 10 *г* **Ia**, пропускают Cl_2 (т-ра <25°), размешивают при охлаждении 20 мин., получают 4 *г* **X**, т. разл. 275° (из воды). 20 *г* **VIIa** в 120 *мл* C_5H_5N кипятят 2 часа с 30 *мл* CS_2, получают 19,6 *г* 8-меркапто-**Ia**. 30 *г* 8-меркапто-**Ia** в 0,9 *л* р-ра 27 *г* KOH в 0,9 *л* воды размешивают 1,5 часа при 20° с 21 *г* CH_3J, подкисляют и получают 31,8 *г* 8-метилмеркапто-**Ia**, т. пл. 283—284° (из водн. CH_3OH). Смесь 50 *г* 5-ацетамидо-6-окси-II (**XIII**) с 200 *г* CH_3CONH_2 кипятят 3 часа, вливают горячий р-р в 0,8 *л* кипящей воды, после охлаждения отделяют осадок, кипятят его с 0,8 *л* воды, добавляют 6 н. HCl до образования р-ра, продукт разлагают щелочью и получают 8-метил-**XI**, выход 64,4%, т. пл. >300°. Взвесь 25 *г* 8-метил-**XI** и 87 *г* P_2S_5 в 0,6 *л* C_5H_5N кипятят 8 час., отгоняют C_5H_5N в вакууме, остаток обрабатывают 0,8 *л* воды, через 12 час. фильтруют, горячий р-р осадка в 0,8 *л* 10—15%-ного р-ра NH_4OH нейтрализуют CH_3COOH, получают 8-метил-**IX**, выход 36,9%. Его получают аналогично из **XIII** с выходом 51,8%. Размешивают 4 *г* 8-метил-**IX**, 3,2 *г* CH_3J и 50 *мл* 1 н. KOH 4 часа при 20°, отделяют 8-метил-**Ia**, выход 62,8%, т. пл. 292—293° (из абс. сп.). Из 5 *г* **XIII** и 3,6 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 60 *мл* 1 н. KOH (50°, 6 час.) получают 8-метил-**Iб**, выход 58,6%, т. пл. 185—186° (из абс. сп.). Кипятят 200 *г* **XI**, 700 *г* P_2S_5 и 3,5 *л* C_5H_5N 18 час., отгоняют C_5H_5N в вакууме, приливают 0,4 *л* воды, через 12 час. отделяют **IX**, выход 88 *г*, т. пл. >300°, который получают аналогично из **VIII**, а также кипячением 2 часа **X** с 2 н. NaHS. Сообщение XXI см. РЖХим, 1960, № 17, 69583.

Е. Головчинская

9Ж173. Потенциальные антагонисты пуринов. XXIII. Синтез некоторых 7-замещенных амино-*виц*-триазоло-[d]-пиримидинов. W e i s s R o n a l d, R o b i n s R o l a n d K., N o e l l C. W. Potential purine antagonists. XXIII. Synthesis of some 7-substituted amino-*v*-triazolo-(d)-pyrimidines. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 765—770 (англ.).—При аминировании 7-метилмеркапто-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина (I) получены 7-RNH-*виц*-триазоло-[d]-пиримидины (II). Аналогично при нагревании 3-метил-7-метилмеркапто-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина (III) с NH_4OH синтезирован 7-амино-3-метил-*виц*-триазоло-[d]-пиримидин (IV), который получен также путем циклизации 4,5-диамино-6-метиламинопиримидина (V) HNO_2. При циклизации 6-RS-2,4,5-триаминопиримидинов (VI) HNO_2 образуются 7-RS-5-амино-*виц*-триазоло-[d]-пиримидины (VII). Попытка хлорирования **VII** (R = CH_3) (**VIIa**) Cl_2 в CH_3OH привела не к 5-амино-7-хлор-, а к 5-амино-7-метокси-*виц*-триазоло-[d]-пиримидину (**VIII**), полученному также циклизацией HNO_2 6-метокси-2,4,5-триаминопиримидина (**IX**). Смесь 6 *г* 4-амино-6-хлор-5-нитропиримидина, 85 *мл* диоксана и 6,7 *г* $HN(н\text{-}C_3H_7)_2$ перемешивают 30 мин., выливают на 100 *г* ледяной воды, отделяют 7 *г* 4-амино-5-нитро-6-ди-(*н*-пропил) аминопиримидина (**X**), т. пл. 115—117° (из абс. сп.). Р-р 5 *г* **X** в 150 *мл* CH_3OH гидрируют (3 *ат*, 1 час) над Ni-катализатором, нагревают с углем, маточный р-р упаривают досуха, получают 3,7 *г* 4,5-диамино-6-ди-(*н*-пропил)-аминопиримидина (**XI**), т. пл. 108—110° (из этилацетата). К холодному р-ру 1 *г* **XI** в 20 *мл* воды и 10 *мл* лед. CH_3COOH приливают р-р 0,6 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, отделяют 0,7 *г* 7-R_2N-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина (**XII**); (R = *н*-C_3H_7), т. пл. 104—106° (из петр. эф.). Аналогично получают **XII** (R = *н*-C_2H_5), т. пл. 188—190° (из воды). К р-ру 2 *г* 4,5-диамино-6-метилмеркаптопиримидина в 110 *мл* воды и 0,9 *мл* H_2SO_4 приливают (~0°) р-р 1 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, отделяют 1,5 *г* **I**, т. пл. 203—205° (из воды). К р-ру 1 *г* 6-бензилмеркапто-4,5-диаминопиримидина в 35 *мл* воды, содержащей 7 *мл* HCl-к-ты, постепенно приливают р-р 0,7 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, отделяют 1 *г* 7-бензилмеркапто-*виц*-триазоло-[d]-пиримидина, т. пл. 164—166° (из воды). Смесь 7 *г* **I**, 8 *г* фурфуриламина и 100 *мл* воды кипятят 4 часа, р-р упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в разб. NH_4OH, нейтрализуют лед. CH_3COOH, получают **II** (R = фурфурил), выход 53,8%, т. пл. 255—257° (из этилацетата). Аналогично синтезируют **II** (приведены R, выход в % и т. пл. в °C): CH_3, 95, >300 (из воды); C_2H_5, 98, 260—262 (из воды); *трет*-C_4H_9, 49,6, 248—250 (из сп.); *н*-C_4H_9, 61, 223—225 (из сп.). Смесь 2 *г* **I** и 50 *мл* 40%-ного $HN(CH_3)_2$ кипятят 3 часа, упаривают в вакууме досуха, получают 1,7 *г* **XII** (R = CH_3), т. пл. 288—290° (из этилацетата). К холодному р-ру 1 *г* 4,5-диамино-6-диметиламинопиримидина в 50 *мл* воды, содержащих 10 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют р-р 0,6 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, получают 0,8 *г* **XII** (R = CH_3). К р-ру 2 *г* 5-амино-4,6-*бис*-(метиламино)-пиримидина в 50 *мл* воды прибавляют CH_3COOH до pH 5, приливают (~0°) р-р 1 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, отделяют 3-R-7-RNH-*виц*-триазоло-[d]-пиримидин (**XIII**) (R = CH_3), т. пл. 233—235° (из абс. сп.). К р-ру 10 *г* 4,6-дихлор-5-нитропиримидина в 200 *мл* спирта постепенно прибав-

ляют 12 *г* $C_2H_5NH_2$, смесь кипятят с углем, фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 150 *мл* CH_3OH, гидрируют (~3 *ат*, 1 час) над Ni-катализатором. Р-р кипятят с углем, фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 20 *мл* воды и 5 *мл* CH_3COOH, прибавляют (~0°) р-р 3 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, получают **XIII** ($R = C_2H_5$), т. пл. 104—106°. К р-ру 10 *г* 4-хлор-6-метиламино-5-нитропиримидина в 120 *мл* диоксана постепенно прибавляют 8,3 *г* $HN(C_2H_5)_2$, смесь кипятят 1 час, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 150 *мл* CH_3OH, гидрируют (3 *ат*, 1 час) над Ni-катализатором и аналогично **XIII** ($R = C_2H_5$) выделяют 7-диэтиламино-3-метил-*виц*-триазоло-[d]-пиримидин, т. пл. 87—89° (из гептана). Р-р 5 *г* 5-амино-4-метиламино-6-меркаптопиридина в 50 *мл* 1 н. KOH перемешивают 30 мин. с 2,5 *мл* CH_3J, выпавший 6-метилмеркапто-5-амино-4-метиламинопиримидин растворяют в 145 *мл* воды и 5 *мл* H_2SO_4, к холодному (~10°) р-ру прибавляют р-р 4 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, перемешивают 10 мин., при pH 8—9 отделяют 2,8 *л* **III**, т. пл. 122—124° (из воды). К р-ру 1 *г* сульфата **V** в 75 *мл* воды прибавляют по каплям (10°) р-р 0,5 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, выдерживают (~20°, 30 мин.) и при pH 8 выделяют 0,5 *г* **IV**, т. пл. 313—315° (из абс. сп.). Р-р 1 *г* **III** в 75 *мл* NH_4OH кипятят 2 часа, получают 0,8 *г* **IV**. К р-ру 10 *г* **VI** ($R = CH_3$) в 30 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* воды по каплям прибавляют (20 мин.) р-р 6 *г* $NaNO_2$ в 24 *мл* воды, отделяют 3,4 *г* **VIIa**, т. пл. 282—284° (разл.; из водн. CH_3OH). К р-ру 10 *г* **VI** ($R = n\text{-}ClC_6H_4CH_2$) в 50 *мл* CH_3COOH и 150 *мл* воды по каплям прибавляют (20 мин.) р-р 10 *г* $NaNO_2$ в 40 *мл* воды, перемешивают 1 час, отделяют 3,5 *г* **VII** ($R = n\text{-}ClC_6H_4CH_2$), т. пл. 242—244° (разл.; из водн. сп.). Аналогично синтезируют **VII** (перечислены R, выход в % и т. пл. в °C): C_2H_5, 95,5, 206—208 (из водн. сп.); *н*-C_3H_7, 87,5, 200—202 (из этилацетата); *н*-C_4H_9, 71,5, 195—197 (из водн. сп.); $CH_3CH{=}CH$, 90,5, 231—233 (из этилацетата). Через р-р 5 *г* **VIIa** в 50 *мл* CH_3OH пропускают 20 мин. Cl_2, отделяют **VIII**, т. пл. > 300° (из воды). К р-ру 1 *г* сульфата **IX** в 40 *мл* воды прибавляют 0,75 *г* $NaNO_2$, отделяют 0,7 *г* **VIII**. Полученные соединения охарактеризованы данными УФ-спектров при pH 1 и 11.

Р. Глушков

9Ж174. **N-окиси пуринов. VIII. N-окиси азапуринов.** Stevens Marcus A., Smith Herman W., Brown George Bosworth. Purine N-oxides. VIII. N-oxides of azapurines. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3189—3192 (англ.).—На основании сравнения УФ-спектров и свойств N_1-окиси аденина (**I**) со свойствами N_1-окиси 8-азаденина (**II**) и двух устойчивых к гидролизу изомерных N-окисей (**IIIa, б**), полученных при окислении 2-азааденина (**IV**) H_2O_2 и CH_3COOH, показано, что **II** и **IIIa**, образующиеся в большем кол-ве, чем **IIIб**, являются, подобно **I**, N_1-окисями азапуринов. Строение **IIIa** подтверждено встречным синтезом из амидоксима 4-аминоимидазол-5-карбоновой к-ты (**V**); строение **IIIб** установить не удалось; авторы считают, что **IIIб** является N_2- или N_3-окисью **IV**. Гидролизом **II** HCl синтезирован амидоксим 4-амино-1,2,3-триазолкарбоновой-5 к-ты (**VI**, **VII** к-та), при восстановлении или дальнейшем гидролизе которого соответственно получены амидин и амид **VII** (**VIIIa, б**). Циклизацией **VI** HNO_2 синтезирована N_1-окись 2,8-диазааденина (**IX**). Рибозил-**V**, полученный щел. гидролизом 1-N-окиси аденозина, превращен действием HNO_2 в N_1-окись 2-азааденозина (**X**), а из оксима 4-ацетил-5-аминоимидазола (**XI**) получена N_1-окись 6-метил-2-азапурина (**XII**). К р-ру 1 *г* 8-азааденина в 70 *мл* CH_3COOH прибавляют (25—30°) 4 *мл* 30%-ной H_2O_2, выдерживают 5 дней при 20° и отделяют **II**, выход 56,4%, т. разл. ~120° (из воды). 9,9 *мг* **II** в 9 *мл* воды гидрируют (40°, 2 часа) над 12 *мг* скелетного Ni и получают 8-азааденин. Смесь 680 *мг* **IV**, 50 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* 30%-ной H_2O_2 перемешивают (60—65°, 20 час.), фильтруют, осадок растворяют при 65° в 6%-ном NH_4OH, прибавляют 60%-ную CH_3COOH до pH 8 и отделяют **IIIб**, выход 15%, т. разл. > 350°; при прибавлении к маточному р-ру 60%-ной CH_3COOH до pH 6,5 получают **IIIa**, выход 52%, темнеет при 115—120°, т. разл. > 350°. Р-р 2 *г* **I** в 40 *мл* 3 н. HCl кипятят 10 мин., р-р упаривают в вакууме, получают дихлоргидрат **V**, который растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют при 0° по каплям р-р 0,9 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды, выделяют **IIIa**, выход 70%. 5 *г* N_1-окиси аденозина кипятят 9 мин. с 75 *мл* 3 н. NaOH, холодную смесь подкисляют лед. CH_3COOH, обрабатывают 1,5 *г* $NaNO_2$, р-р разбавляют 0,5 *л* воды, нейтрализуют 2 н. NaOH, пропускают при 0° через ионообменную смолу дауэкс-50 (H^+-форма), упаривают, в вакууме и получают 235 *мг* **X**; колонну промывают 1 *л* воды и 2 *л* 2 н. CH_3COOH, р-ры упаривают и получают еще 400 *мг* **X**, т. разл. 195—200° (из 90%-ного сп.). Взвесь 280 *мг* **II** в 2 *мл* конц. HCl выдерживают 5 мин. при ~20°, р-р упаривают в вакууме и получают **VI**, выход 81%; хлоргидрат (ХГ), т. разл. 174° (из CH_3OH). 236 *мг* ХГ **VI** в 10 *мл* 10%-ного K_2CO_3 гидрируют (40°, 6 час.) над 30 *мг* скелетного Ni и выделяют **VIIIa**, выход 41%, т. разл. ~295°. При гидролизе (150°, 8 час.) 255 *мг* ХГ **VI** в 80 *мл* воды получают **VIIIб**, выход 39%, т. пл. 225° (разл.; из CH_3COOH и воды). Взвесь 0,4 *г* **II** в 25 *мл* 2 н. HCl нагревают (75—80°, 20 мин.), приливают при 5° 0,2 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, выделяют **IX**, выход 60%. К р-ру 370 *мг* ХГ **XI** в 50 *мл* CH_3OH прибавляют 306 *мг* $NH_2OH \cdot HCl$, кипятят 94 часа, упаривают, остаток растворяют в 75 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды, к р-ру приливают 3 *мл* *н*-$C_4H_9ONO_2$ в 7 *мл* CH_3COOH, смесь охлаждают (5°, ~12 час.), упаривают в вакууме, получают **XII**, т. разл. 230° (из воды). Сообщение VII см. РЖХим, 1961, 1Ж220.

Р. Глушков

9Ж175. **Синтез некоторых 8,9-пентаметиленпуринов.** Глушков Р. Г., Магидсон О. Ю. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 585—587.—В связи с исследованием химиотерапии рака конденсацией О-метилкапролактима с α-амино-α-цианацетамидом в этилцеллосольве получен амид 1,2-пентаметилен-5-аминоимидазолкарбоновой-4 к-ты (**I**), т. пл. 272—274° (разл.), из которого обычными методами синтезированы следующие 6-R-8,9-пентаметиленпурины (перечислены R и т. пл. в °C): OH, 308—311 (разл.); Cl, 141—143; NH_2, 226,5—228,5; $N(CH_3)_2$, 142—144; $NHCH_2C_6H_5$, 153—155; фурфуриламино, 168—170; $N(CH_2CH_2OH)_2$, 177—179; SH, 290—292 (разл.); H, 99—101 (пикрат, т. пл. 166—169°): SCH_3, 139—141. При сплавлении **I** с тиомочевиной, вместо ожидаемого 2-меркапто-6-окси-8,9-пентаметиленгуанина, получен 8,9-пентаметиленгуанин, т. пл. > 360°. Строение синтезированных соединений подтверждено УФ- и ИК-спектрами. Попытки получения 8,9-пентаметиленизоксантина конденсацией О-метилкапролактима с урамилом не привели к успеху.

Р. Глушков

9Ж176. **Гетероциклические соединения из производных мочевины. Часть I. Новый синтез 3-амино-5-меркапто (и -окси)-1,2,4-триазолов.** Godfrey Leonard E. A., Kurzer Frederick. Heterocyclic compounds from urea derivatives. Part I. A new synthesis of 3-amino-5-mercapto(and -hydroxy)-1,2,4-triazoles. «J. Chem. Soc.», 1960, Sept., 3437—3444 (англ.).—Конденсацией аминогуанидина (**Ia**) с RNCS и R′COR″ в присутствии Na или бензилиденаминогуанидина (**Iб**) с RNCS в пиридине синтезированы 1-замещ. 3-амино-амидинотиомочевины $RNHCSNHC({=}NH)NHN{=}CR'R''$ (**IIa—д**, где **a** $R = C_6H_5$, $R' = R'' = CH_3$; **б** $R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = R'' = CH_3$; **в** $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$; **г** $R = R' = C_6H_5$, $R'' = H$; **д** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$, $R'' = H$). Аналогично, но с применением RNCO вместо RNCS, получены производные мочевины $RNHCONHC({=}NH)NHN{=}CR'R''$ (**IIIa—в**, где **a** $R = C_6H_5$, $R' = R'' = CH_3$; **б** $R = 4\text{-}C_6H_5C_6H_4$, $R' = R'' = CH_3$; **в** $R = R' =$

$= C_6H_5$, R″ = H). Гидролиз соединений II и III сильными к-тами (HCl) приводит к 5-меркапто- и 5-окси-3-амино-1,2,4-триазолам (IV, V) соответственно; щел. гидролиз соединений II вызывает отщепление H_2S и R′COR″ и образование 3-амино-5-(R-амино)-1,2,4-триазолов (VI). Триазол IV окислен в ди-(3-амино-1,2,4-триазолил-5)-дисульфид (VII) и алкилирован в 5-бензилмеркапто- и 5-(*n*-хлорбензил)-меркапто-3-амино-1,2,4-триазолы (VIIIа, б). В р-р 0,1 *г-атома* Na в 150 *мл* ацетона вносят 0,12 моля сульфата моногидрата **Iа**, кипятят 30 мин., добавляют 0,08 моля C_6H_5NCS, кипятят 30 мин., вливают в 1 *л* воды и отделяют при 0° **IIа**, выход 65—72%, т. пл. 167—169° (разл.; из ацетона-сп.); пикрат (ПК), т. пл. 170—172° (разл.; из сп.). В сходных условиях синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С основания и ПК): **IIб**, 64, 160—162 (разл.; из сп.), 175—177 (разл.; из водн. сп.); **в**, 65, 153—155 (разл.; из сп.), 148—150 (разл.; из сп.). Смесь 0,01 моля **Iб** в 6 *мл* пиридина и 0,01 ммоля C_6H_5NCS или CH_3NCS нагревают 20 мин. при 100°, выливают в воду, подкисленную HCl, и отделяют: **IIг**, 80, 168—170 (из сп.), 170—172 (разл.; из водн. сп.), или **IIд**, 42, —, 191—193 (разл.; из 50%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 180—183° (разл.). Теми же методами получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С основания, ПК и хлоргидрата): **IIIа**, 59—65, 124—126 (из сп.-петр. эф.), 210—212 (разл.; из водн. сп.), 191—192 (разл.; из сп.-петр. эф.); **б**, 65, 170—172 (разл.; из сп.), 216—219 (из водн. сп.), —; **в**, 70, 159—161 (из сп.), 206—210 (разл.; из водн. сп.), 197—198 (разл.; из сп). Суспензию, содержащую 0,02 моля **IIа** в 30 *мл* 1 н. HCl кипятят в течение 5 мин. и по охлаждении отделяют триазол **IV**, выход 75—85%, т. пл. 300—302° (разл.; из водн. сп.); после этого фильтрат подщелачивают NaOH, затем перегоняют с паром, остаток нейтрализуют HCl и отделяют **VI** ($R = C_6H_5$) (**VIа**), выход 10%; ПК, т. пл. 230—232° (разл.; из сп.); диацетат, т. пл. 122—125° (разл.; из сп.-петр. эф.). 0,01 моля **IIа** кипятят 15 мин. с 30 *мл* 1 н. NaOH, подкисляют CH_3COOH и отделяют VIа, выход 85%; **VIа** получают также при кипячении IIа с 2 н. CH_3COOH. Аналогично из **IIб** получают **VI** ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$), выход 90%, т. пл. 179—180° (из воды). Гидролизом **IIIа** 2 н. HCl получают **V**, выход 73%, т. пл. 286—290° (разл.; из воды). К р-ру 5 ммолей **IV** в 5 *мл* 1 н. NaOH приливают 12,5 *мл* 0,2 *М* водн. Br_2 и отделяют при 0° **VII**, выход 65%, т. пл. 232—236° (разл.; из воды). Р-р 0,01 моля **IV** в 10 *мл* 1 н. NaOH и 12 ммолей $C_6H_5CH_2Cl$ в 20 *мл* спирта нагревают 10 мин. при 60—70°, сгущают при 50—60°, разбавляют водой и отделяют **VIIIа**, выход 72%, т. пл. 109—111° (из бзл.-сп.). Аналогично синтезируют **VIIIб**, выход 82%, т. пл. 142—144° (из сп.-петр. эф.). М. Карапетян

9Ж177. О реакциях гидразонов никотиновой кислоты и триазинов с перекисью водорода. Hasselquist Hans. Über die Reaktionen von Nicotinsäurehydrazonen und Triazinen mit Wasserstoffperoxid. «Arkiv kemi», 1960, 15, № 5, 387—391 (нем.).—Для объяснения механизма действия H_2O_2 в CH_3COOH на производные пиридина и триазина взаимодействием диацетилмононикотиноилгидразона (I) с $NH_2OH \cdot HCl$ синтезирован диацетилбисникотиноилгидразон (II), который получен также из I и гидразида никотиновой к-ты (III). Окисление II H_2O_2 в присутствии CH_3COOH приводит к N-окиси никотиновой к-ты (IV), в то время как I в таких же условиях дает N-окись I (V). Конденсация N-окиси III (VI), полученной из N-окиси этилового эфира никотиновой к-ты (VII) и $N_2H_4 \cdot H_2O$, с диацетилом (VIII) также приводит к V. 5,6-диметил-3-никотинил-1,2,4-триазин (IX), описанный ранее (см. РЖХим, 1957, № 4, 11775), под действием H_2O_2 распадается до N-окиси никотинамида (X). К р-ру 9,8 ммоля I в 35 *мл* воды прибавляют р-р 11 ммолей $NH_2OH \cdot HCl$ и 1 *г* CH_3COOK в 10 *мл* воды, нагревают, выдерживают 3 часа при 20°, выпавший осадок извлекают абс. спиртом, в остатке получают 1 *г* II, т. пл. 270—270,5° (из воды); из экстракта выделяют 0,25 *г* диметилглиоксима. Р-р 1 ммоля I и 1 ммоля III в 3 *мл* воды нагревают 1 час (~100°), получают 0,26 *г* II. Смесь 7,8 ммоля II, 50 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* H_2O_2 нагревают 18 час. при 60—70°, упаривают досуха, добавляют 3 *мл* спирта и отделяют 0,82 *г* IV, т. пл. 254—255° (из сп.-воды). Эквимолярные кол-ва VII и $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают со спиртом, охлаждают и получают VI, выход ~100°, т. пл. 221,5° (из разб. сп.). Смесь VI и VIII нагревают с водой, охлаждают, получают V, выход ~100%, т. пл. 234° (из CH_3OH). К р-ру 1 ммоля I в 20 *мл* CH_3COOH прибавляют 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, выдерживают 24 часа при 20°, упаривают в вакууме, остаток промывают водой, получают V. Смесь 0,8 ммоля IX, 20 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* H_2O_2 выдерживают 48 час. при 20°, упаривают, прибавляют CH_3OH, получают 0,1 *г* X, т. пл. 287° (из сп.). В. Ерашко

9Ж178. Производные цианамида. LVI. Об изомерах триметилметиламина. Kitawaki Rokuro, Sugino Kiichiro. Cyanamide derivatives. LVI. On the isomers of trimethylmelamine. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 6, 1043—1045 (англ.).—При нагревании триметилизомеламина (I) выше т-ры плавления образуется изомерный *н*-триметилмеламин (II). Различие в строении I и II подтверждено УФ- и ИК-спектрами, а также кислотным гидролизом I и II до триметилизоциануровой (III) и циануровой (IV) к-т. Гидролиз III в баритовой воде приводит к $CO(NHCH_3)_2$, CH_3NH_2 и CO_2. В р-р 26,5 *г* BrCN в 200 *мл* абс. эфира пропускают 2 часа при т-ре от —3 до —7° сухой CH_3NH_2, фильтруют, маточный р-р упаривают при т-ре < 5°, остаток растворяют в 30 *мл* абс. эфира, фильтруют, вновь упаривают, получают 11,5 *г* CH_3NHCN (V). Р-р 10 *г* V в 200 *мл* воды подщелачивают NH_4OH, нагревают (~90°, 1 час), отделяют I, т. пл. 178° (из воды). 5 *г* I нагревают (180°, 2 часа), получают 4 *г* II, т. кип. 310—320°; оксалат, т. пл. 223—224° (из 70—80%-ного сп.). К смеси 1,68 *г* I в 7 *мл* воды по каплям прибавляют 7 *мл* конц. HCl, р-р нагревают (140°, 5 час.) в запаянной трубке, получают III, выход 67%, т. пл. 175—176° (из воды). Аналогично, но при 150—160°, получают IV, выход 79%, т. пл. > 350°; хлоргидрат, т. пл. 145°; из маточного р-ра выделяют 2,46 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 12, 41762. Р. Глушков

9Ж179. Синтез β-(6-азаурацилил-5)-пропионовой кислоты и некоторых ее производных. Slouka J. Synthese der β-[6-Azauracilyl (5)]-propionsäure und einiger ihrer Derivate. «Pharmazie», 1960, **15**, № 6, 317—319 (нем.).—Синтезирована β-(6-азаурацилил-5)-пропионовая к-та (I). Тиосемикарбазон α-кетоглутаровой к-ты (II) циклизован в β-(2-тио-6-азаурацилил-5)-пропионовую к-ту (III), которая получена также гидролизом и декарбоксилированием триэтилового эфира оксалилянтарной к-ты. Алкилирование к-ты III действием CH_3OH и HCl или CH_3J приводит к образованию метилового эфира III (IV) и 3-метилмеркапто-5-окси-6-(β-карбоксиэтил)-1,2,4-триазина (V) соответственно. I получена обработкой III хлоруксусной к-той (VI) или окислением $KMnO_4$, а также гидролизом V. Р-р 3,42 ммоля α-кетоглутаровой к-ты и 3,29 ммоля тиосемикарбазида (VII) в 5 *мл* воды упаривают до 1 *мл* и через несколько дней отделяют II, выход 76,39%, т. пл. 181—182° (разл.; из воды). 11,41 ммоля II и 26,7 ммоля KOH нагревают (100°, 3 часа) в 15 *мл* воды подкисляют конц. HCl до pH 0 и затем отделяют III, выход 89,3%, т. пл. 212—213° (из воды); или к взвеси

C_2H_5ONa (из 4 г Na и 8 г абс. спирта) в 200 *мл* абс. эфира добавляют 24 г диэтилоксалата, через 5 час. вносят 30 г диэтилсукцината, выдерживают 3 дня, встряхивают с 0,5 *л* воды, водн. слой фильтруют, подкисляют 20 *мл* конц. HCl, продукт промывают 1%-ным р-ром соды и водой, заливают 40 *мл* конц. HCl, на следующий день смесь нагревают (100°, 4 часа), отгоняют в вакууме HCl, к остатку добавляют 9,5 г VII и 17 г KOH в 150 *мл* воды, через 4 дня р-р подкисляют конц. HCl и выделяют III. 1 ммоль III в 15 *мл* абс. CH_3OH насыщают 1 час сухим HCl, упаривают и получают IV, т. пл. 178—180° (из разб. CH_3OH). Смесь III, Na_2CO_3 и CH_3J (по 2 ммоля каждого) в 6 *мл* воды выдерживают 12 час. и после подкисления конц. HCl выделяют V, выход 71,7%, т. пл. 231—233° (из воды). 2,48 ммоля III и 5,3 ммоля VI кипятят 2 часа в 5 *мл* воды и после упаривания выделяют I, выход 71,7%, т. пл. 197—198° (из воды); к 1 ммолю III и 250 *мл* KOH в 4 *мл* воды добавляют теплый р-р 2,02 ммоля $KMnO_4$ в 6 *мл* воды, фильтрат сильно подкисляют конц. HCl и выделяют I, выход 81%; 1 ммоль V кипятят 2 часа с 7 *мл* конц. HCl и при упаривании получают I, выход 83,7%.

С. Гурвич

9Ж180. 4-амино-3,5-*бис*-(ω-оксиалкил)-1,2,4-триазолы. Adámek M. 4-Amino-3,5-*bis*-(ω-oxyalkyl)-1,2,4-triazole. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 6, 1694—1697 (нем.; рез. русск.).—4-амино-3,5-*бис*-(оксиметил)-1,2,4-триазол (I) получают нагреванием до т-ры плавления 10 г гидразида гликолевой к-ты, т-ру повышают постепенно за 3 часа до 160—175° и выдерживают 3 часа, выход I 96,2%, т. пл. 207—208° (из воды). При нагревании 6 час. до 100° 80 г гликолевой к-ты с 100 г $N_2H_4 \cdot H_2O$ и отгонки избытка $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 3 часа при 165—168°, получают I, выход 94,7%. 111 г $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 60 г этиленциангидрина кипятят при 130° 32 часа, отгоняют избыток $N_2H_4 \cdot H_2O$ и нагревают 30 мин. при 170°, получают 4-амино-3,5-*бис*-(ω-оксиэтил)-1,2,4-триазол (II), выход 84,2%, т. пл. 141—142° (из сп.). При ацетилировании I получают диацетильное производное. Аналогично получают диацетильное производное II.

Jiří Vaneček

9Ж181. Поведение аминотетразолов в реакции Манниха. Новиков С. С., Лапшина З. Я., Руденко В. А., Семененок Л. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1302—1304.—Исследовано поведение 5-аминотетразола (I) и 1- или 2-алкил-5-аминотетразолов (II, III) в р-ции Манниха с HCHO и нитроформом. Установлено, что I не вступает в р-цию, а II и III легко дают 1- или 2-алкил-5-тринитроэтиламинотетразолы (IV, V). Такое различие в поведении I и II или III следует, очевидно, объяснить проявлением основных свойств NH_2-группы I при замещении алкильными радикалами атома водорода NH-группы кольца, который обладает кислыми свойствами, образуя соли с основаниями. К 0,06 моля нитроформа прибавляют 5,4 *мл* 30%-ного водн. р-ра HCHO, поддерживая т-ру $< 35°$, выдерживают (20°, 1 час), разбавляют 25 *мл* воды, прибавляют 0,04 моля II (алкил = метил), нагревают (50—55°, 1 час), охлаждают до ~20°, получают IV (алкил = метил), выход 70,9%, т. пл. 137—138° (из дихлорэтана); азотнокислая соль (HNO_3, *d* 1,35), т. пл. 104—105°. К 0,025 моля нитроформа прибавляют 2,3 *мл* 30%-ного водн. р-ра HCHO при 20—35°, выдерживают (20°, 30 мин.), разбавляют 25 *мл* воды, прибавляют 0,02 моля III (алкил = метил) (IIIа) при ~20°, нагревают до 30—35°, выдерживают (30—35°, 1 час), охлаждают до 0—2° 1 час, получают V (алкил = метил) (Vа), выход ~90%, т. пл. 125° (из хлф. или осаждением водой из HNO_3). К р-ру 0,025 моля тринитроэтилового спирта в 25 *мл* воды, нагретому до 35—40, прибавляют 0,02 моля IIIа, нагревают до 50°, медленно охлаждают до 5°, получают **Vа, выход 100%**. К 0,021 моля нитроформа прибавляют 2 *мл* 30%-ного водн. р-ра HCHO при 20—35°, выдерживают (20° 1 час), разбавляют 25 *мл* воды, прибавляют при 20° 0,0177 моля II (алкил = этил), нагревают до 60°, выдерживают (60°, 1 час), охлаждают до 10°, получают IV (алкил = = этил), выход 50,6%, т. пл. 134—135° (из дихлорэтана). К 3,4 г нитроформа прибавляют (20—35°) 2,1 *мл* 30%-ного водн. р-ра HCHO, выдерживают (20—35°, 1 час), разбавляют 25 *мл* воды, прибавляют 2 г III (алкил = этил) (IIIб) при 30°, нагревают (35—40°, 1 час), охлаждают до 10°, кристаллы растворяют в 50 *мл* HNO_3, выливают в воду, получают V (алкил = = этил) (Vб), выход 51,23%, т. пл. 99—100° (из CCl_4). 4 г тринитроэтилового спирта разбавляют 25 *мл* воды, смешивают с 2 г IIIб, нагревают (35—40°, 1 час), охлаждают до 10°, выделяют **Vб, выход 42,4%**.

Ю. Розанова

9Ж182. Фотохимические реакции на солнечном свету. Опыты с 2-N-фенил-α,β-нафто-1,2,3-триазолхиноном и его монооксимом на солнечном свету и в темноте. Ahmed Mustafa, Abdel Kader Mansour, Hussein Abdel Azim Zaher. Photochemical reactions in sunlight. Experiments with 2-N-phenyl-α,β-naphtho-1,2,3-triazolequinone and monoxime derivative in sunlight and in dark. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 949—950 (англ.).—Показано, что фотохим. р-ции 2-N-фенил-α,β-нафто-1,2,3-триазолхинона (I, II оксим) с *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ (III), 3,4-$(H_5C_2O)_2C_6H_3CHO$ (IV), а также со стильбеном (V) и бензофталидом (VI) протекают с участием $>C{=}O$-групп I. При взаимодействии I с III или IV соответственно синтезированы [VIIа—б; везде **а** Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$, **б** Ar = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3$].

VII—IX X

VII R + R′ = OC (OH) (Ar) O; VIII R + R′ = OC (Ar) = N; IX R + R′ = OCH (C_6H_5) CH (C_6H_5) O

Аналогично II при р-ции с III и IV соответственно превращен в (VIIIа—б) (положение гетероатомов в оксазольном цикле не установлено). Подобно VII из I при р-ции с V и VI получены (IX) и (X) соответственно. Смесь 0,8 г I и 0,7 г III в 35 *мл* C_6H_6 выдерживают 7 дней на солнечном свету, отделяют VIIа, выход ~76%, т. пл. 227—228° (из ксилола). Аналогично при взаимодействии (10 дней) из I и IV получают VIIб, выход ~80%, т. пл. 230° (из ксилола). При кипячении 5 час. 0,5 г VIIа в 30 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* конц. HCl выделяют I и *n*-метоксибензойную к-ту. Аналогично VIIа, при р-ции (7 дней) 0,9 г I с 0,8 г V в 35 *мл* C_6H_6 получают IX, выход ~82%, т. пл. 253—254° (из бзл.). Термич. разложение в вакууме (265—270°, 1 час) IX приводит к V и I. Аналогично IX, при взаимодействии 0,7 г I с 1 г VI в 45 *мл* C_6H_6 получают X, выход ~78%, т. пл. 333° (из C_6H_5Cl). Смесь 0,8 г II и 0,9 г III в 80 *мл* C_6H_6 выдерживают 28 дней на солнечном свету, получают, очевидно, продукт присоединения II к III, выход ~48%, т. пл. 250—251° (из ксилола), из которого при нагревании (255°, 0,5 часа) в вакууме получают VIIIа. Смесь 0,3 г II, 0,4 г III и немного пиперидина нагревают (160—170°, 2 часа), отделяют VIIIа, выход ~71%, т. пл. 275° (из ксилола). Аналогично из II и IV получают **VIIIб, выход ~41%**, т. пл. 219° (из CH_3COOH).

Р. Глушков

9Ж183. О 1,2,5,6-тетраазациклооктатетраене-(2,4,6,8). Schlesinger H. Über 1,2,5,6-Tetraazacyclooctatetraene-(2,4,6,8). «Angew. Chem.», 1960, 72, № 16, 563 (нем.).—Взаимодействием дигидразонов ароматич. 1,2-дикетонов с различными 1,2-дикетонами или 2,2′-дипиридилом получают с выходами не более 15% различные производные 1,2,5,6-тетрааза-$\Delta^{2,4,6,8}$-циклоокта-

тетраена (I), что не удается сделать по известному методу (см. РЖХим, 1957, № 6, 19235). Нагреванием (3 часа, 130°) 0,05 моля дигидразона бензила (II) с 0,05 моля бензила (III) получают 3,4,7,8-тетрафенил-I (IV), выход 11%, т. пл. 285—286° (из бзл.). При нагревании (45 час.) II и III в монометиловом эфире гликоля выход IV составляет 13%. Нагреванием (13 час., 160°) эквимолярных кол-в II и анизила получают 3,4-ди-(4′-метоксифенил)-7,8-дифенил-I, выход 9%, т. пл. 228—229° (из бзл.). Кипячение (100 час.) дигидразона анизила с 4-метоксибензилом в монометиловом эфире гликоля приводит к 3,7,8-три-(4′-метоксифенил)-4-фенил-I, выход 15%, т. пл. 253—255° (из ксилола). Аналогично получены производные 7,8-дифенил-I (здесь и далее приведены радикалы и т. пл. в °С): 3,4-ди-(4′-этоксифенил)-, 194—195; 3,4-ди-(4′-феноксифенил)-, 233—234; 3,4-ди-(4′-хлорфенил)-, 238; 3,4-ди-(3′,4′-диоксиметиленфенил)-, 249—250; 3,4-ди-(2′-окси-5′-бромфенил), 279—280; 3-(4′-метоксифенил)-4-фенил-, 229—230; 3,4-ди-(α-пиридил)-, 278—279. Синтезированы также производные 7,8-(4′-метоксифенил)-I: 3,4-ди-(4′-метоксифенил)-, 322—323; 3,4-ди-(4′-этоксифенил)-, 235—236; 3,4-ди-(2′-окси-5′-бромфенил)-, 260—261; 3,4-ди-(4′-хлорфенил)-, 292—293; 3-(4′-диметиламинофенил)-4-фенил-, 260—261. Г. Сегаль

9Ж184. **Феноксазины. I. Производные, замещенные в кольце.** Vanderbaeghe H. **Phenoxazines. I. Ring-substituted derivatives.** «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 5, 747—753 (англ.).—По р-ции Фриделя — Крафтса получены некоторые 2-ацилфеноксазины (I феноксазин), структура которых подтверждена исследованием УФ- и ИК-спектров 2-ацетил-10-этил-I (**IIa**) и 3-ацетил-10-этил-I (**IIб**). Обнаружено, что полосы спектров, типичные для 1,2,4-тризамещ. C_6H_6, присутствуют в 2-ацетил-I, а также в фенотиазине, имеющим трифторметилфтор- или метилмеркаптозаместители. 2-ацетил-I получают тремя методами: метод А: Суспензию 0,10 моля 10-ацетилфеноксазина (**III**) в 400 *мл* CS_2 прибавляют медленно к 0,3 моля $AlCl_3$, кипятят 1 час, прибавляют 0,15 моля CH_3COCl, кипятят 2 часа, по охлаждении р-ритель декантируют, остаток разлагают льдом и конц. HCl, промытый осадок суспендируют в 200 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* 20%-ной HCl, кипятят 10 мин., получают 2-ацетил-I (**Ia**), выход 89%, т. пл. 211—213°. В одном из опытов был получен 2,10-диацетилфеноксазин, т. пл. 106—108° (из сп.). При кипячении **Ia** с $NH_2OH \cdot HCl$ в р-ре пиридина-спирта получен оксим **Ia**, т. пл. 217—220° (разл.); метод Б: Суспензию 2,6 *г* 2-хлорацетил-I и 3,2 *г* Zn-пыли в 20 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (90—95°, 2,5 часа), немного кипятят, отфильтровывают Zn, получают **Ia**, выход 75%; метод В; $AlCl_3$ прибавляют к р-ру **I** и CH_3COCl в CS_2, по описанному методу (РЖХим, 1959, № 21, 75012) получают 5,5 *г* **III**, т. пл. 142—145°, и 4,2 *г* **Ia**. 0,18 моля 2-хлорацетил-**III** растворяют при нагревании в 200 *мл* пиридина, выдерживают (90°, 10 мин.), по охлаждении выливают в 500 *мл* сухого эфира, фильтруют, осадок промывают 150 *мл* эфира, растворяют в 150 *мл* горячего спирта, подщелачивают 500 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, кипятят 10 мин., отгоняют избыток спирта, 20%-ной HCl выделяют феноксазинкарбоновую-2 к-ту (**IV**), выход 88%, т. пл. 252—254° (из сп.-воды); этиловый эфир **IV**, т. пл. 200—202°. Смесь 64,5 *г* **Ia** и 53 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 270 *мл* этиленгликоля (ЭГ) кипятят 30 мин., прибавляют р-р 48 *г* KOH в 110 *мл* ЭГ, кипятят 1 час, отгоняют воду и ЭГ до т. кип. 190—195°, кипятят 3 часа, по охлаждении прибавляют 600 *мл* спирта и 1200 *мл* воды, промытый разб. к-той осадок растворяют в C_6H_6, выделяют 2-этил-I (**Iб**), выход 83%, т. кип. 170°/0,7 *мм*, т. пл. 110—112° (после возгонки при 140°/0,5 *мм*). **Iб** кипятят 3 часа с $(CH_3CO)_2O$, р-р разбавляют водой, через несколько недель кристаллизуется 2-этил-10-ацетил-I, т. пл. 45—48° (из сп.-воды). Эквимолярные кол-ва $NaNO_2$ и **Iб** в толуоле кипятят 3 часа с 1,6 моля C_2H_5J, получают 2,10-диэтил-I, т. кип. 160°/0,25 *мм*. 750 *мг* $NaBH_4$ в 20 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавляют к р-ру 2,8 *г* **Ia** в 80 *мл* диоксана, перемешивают 2 часа, нагревают (~100°, 30 мин.), по охлаждении избыток $NaBH_4$ разлагают к-той упаривают, выделяют 2,25 *г* 1-(2-феноксазинил)-этанола, т. пл. 132—134° (из бзл.-петр. эф. и циклогексана-бзл.). Смесь, состоящую из 20 *г* **Ia**, 160 *мл* ЭГ, 500 *мл* толуола и 600 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, перегоняют 7 час, нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$, промывают водой, сушат, упаривают досуха, остаток растворяют в 200 *мл* C_6H_6, отфильтровывают непрореагировавший **Ia** (2 *г*), фильтрат хроматографируют на SiO_2, вымывают 500 *мл* C_6H_6, получают этиленкеталь **Ia** (**V**), выход 39%, т. пл. 127—129° (из сп.). **V** с выходом 60% получают также при нагревании 10 *г* **Ia**, 100 *мл* 2-метил-2-этил-1,3-диоксолана и 500 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$. К р-ру 40 ммолей **V** в 15 *мл* толуола прибавляют 40 ммолей $NaNH_2$, кипятят 15 мин., прибавляют 80 ммолей C_2H_5J, кипятят 2 часа, промывают водой и сушат, отгоняют р-ритель, остаток кипятят 15 мин. с 50 *мл* спирта и 10 *мл* 3,5%-ной HCl, разбавляют водой, экстрагируют 500 *мл* C_6H_6 (нерастворимый продукт — 0,64 *г* **Ia**), бензольный р-р промывают, сушат, упаривают до 100 *мл*, выделяют еще 0,66 *г* **Ia**, фильтрат хроматографируют на SiO_2, вымывая C_6H_6, р-р концентрируют до небольшого объема, петр. эфиром осаждают 5,7 *г* **IIa**, т. пл. 77—79° (из сп.-воды и CH_3OH). **IIa** не удалось получить при нагревании **Ia** с C_2H_5J в абс. спирте при 120°. К 15 ммолям Br_2 в р-ре 40 ммолей NaOH в 15 *мл* воды (0°) прибавляют р-р 5 ммоля **IIa** в 10 *мл* диоксана, перемешивают (0°, 30 мин.; ~20°, 60 мин.), отгоняют диоксан (т-ра бани до 50°), выделяют 400 *мг* 10-этилфеноксазинкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 218—220° (из сп.-воды). Смесь 0,05 моля **Ia**, 0,08 моля серы и 20 *мл* морфолина кипятят 11 час., охлаждают, через 12 час. прибавляют 50 *мл* спирта, получают β-(2-феноксазинил)-тиоацетоморфолин (**VI**), выход 54%, т. пл. 187—189° (разл.). Смесь 8 *г* **VI** и 135 *мл* 10%-ного спирт. KOH кипятят 14 час., разбавляют 270 *мл* воды, подкисляют HCl, получают феноксазинилуксусную-2 к-ту, выход 83%, т. пл. 192—193° (из сп.). 1 *г* к-ты декарбоксилируют при 195°, возгоняют в вакууме, растворяют в C_6H_6, выпаривают р-р, остаток (140 *мг*) повторно возгоняют в вакууме, получают в-во с т. пл. 128—140°. Смесь 31 *г* 10-этил-I (**VII**), 21 *г* N-метилформанилида, 21 *г* $POCl_3$ и 30 *мл* *о*-дихлорбензола нагревают (~100°, 4 часа), прибавляют 90 *г* CH_3COONa в 200 *мл* воды, отгоняют с паром летучие продукты, остаток растворяют в C_6H_6, выделяют 3-формил-**VII** (**VIIa**), выход 50% т. пл. 127—133° (из сп.-бзл.-петр. эф.). Смесь 50 ммолей **VIIa**, 150 ммолей $NH_2OH \cdot HCl$ и 75 *мл* пиридина нагревают 30 мин., выливают в воду, получают 12,5 *г* 3-альдоксим-**VII** (**VIIб**), т. пл. 152—154°. 16,9 *г* **VIIб** и 160 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, р-р выливают в воду, экстрагируют эфиром, выделяют 3-циан-**VII** (**VIIв**), выход 67%, т. пл. 123—125° (из сп.-воды). Р-р 1,78 *г* **VIIв** в 75 *мл* спирта и 18 *мл* 20%-ного р-ра NaOH кипятят 7 час., разбавляют 18 *мл* воды, отгоняют спирт, р-р подкисляют разб. HCl, получают 3-карбокси-**VII**, выход 65%, т. пл. 204—206° (из сп.-воды); этиловый эфир, т. пл. 86—89° (из этилацетата-петр. эф.). 30 ммолей Mg обрабатывают 20 ммолями CH_3J в 15 *мл* абс. эфира в атмосфере N_2, прибавляют 20 ммолей **VIIв** и 50 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, медленно прибавляют 10 *мл* 6 н. HCl (0°) бензольный слой отделяют, осадок растворяют в спирте, подкисляют 10 *мл* 6 н. HCl, кипятят 6 час., разбавляют водой, экстрагируют C_6H_6, получают **IIб**, выход 33%, т. пл. 153—154° (из сп.); оксим, т. пл. 175—178°. К р-ру 0,085 моля **VII** и 0,085 моля CH_3COCl в 300 *мл* CS_2 прибавляют 0,26 моля $AlCl_3$, кипятят 8 час., р-ритель декантируют, остаток разлагают льдом и конц. HCl, экстрагируют эфиром, выделяют 5 *г* **VII**, нерастворимый в эфире остаток (7,7 *г*) экстрагируют C_6H_6,

выделяют 2,2 *г* 3,7-диацетил-VII, т. пл. 178—180° (из сп.); оксим, т. пл. 236—237° (разл.). Ю. Розанова

9Ж185. О 5-(*о*-метоксифеноксиметил)-оксазолидоне-2 или мефеноксалоне. Pares J., Langer M. Note à propos de l'(*o*-méthoxyphénoxyméthyl)-5-oxazolidone-2 ou méphénoxalone. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 6, 1862—1864 (франц.).—5-(*о*-метоксифеноксиметил)-оксазолидон-2 (I) синтезирован конденсацией 1-амино-3-(*о*-метоксифенокси)-пропанола-2 (II) с $ClCOOC_2H_5$ с последующей циклизацией. Растворяют при нагревании 0,12 моля II в 215 *мл* диоксана, охлаждают до 40°, прибавляют р-р 0,06 моля $ClCOOC_2H_5$ в 30 *мл* диоксана, выпадает белый осадок и т-ра поднимается до 60°, охлаждают до 10°, отфильтровывают 13,82 *г* хлоргидрата II, т. пл. 171—172°; фильтрат упаривают, остаток растирают с петр. эфиром, выделяют карбэтокси-II, выход 94,7%, т. пл. 56—57° (из этилацетата). Растворяют 0,025 моля карбэтокси-II в 40 *мл* кумола при 100° и прибавляют суспензию 0,2 *г* C_2H_5ONa в 5 *мл* кумола, через 1 час (160°) охлаждают и через 12 час. выделяют I, выход 83,7%, т. пл. 142—143° (из воды). Приведена кривая ИК-спектра и данные УФ-спектра I. Л. Аксанова

9Ж186. Новый метод получения 4,5-замещенных оксазолтионов-2. Willems J., Vandenberghe A. A new method for the preparation of 4,5 substituted oxazolethiones (2). «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 9-10, 517—518 (англ.).—Приведен синтез RC=C(R')-OC(S)NH (I) взаимодействием RCH(OH)COR' (II) с HSCN в кислой среде. 1,5 моля KSCN растворяют в 2 *л* спирта, прибавляют 150 *мл* конц. HCl, фильтруют, фильтрат кипятят 24 часа с 1 молем II ($R = R' = C_6H_5$), охлаждают, фильтруют, к фильтрату прибавляют 4 *л* воды, отфильтровывают осадок; последний растворяют в 1 н. NaOH, отфильтровывают нерастворимый II, из фильтрата CH_3COOH осаждают I ($R = R' = C_6H_5$), выход 86%, т. пл. 260° (из монометилового эфира этиленгликоля). Аналогично получают I из II, где $R = R' = CH_3$, $R = R' = C_3H_7$, $R = R' = n$-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $R = R' = n$-$CH_3OC_6H_4$, а также из *α*-оксициклогексанона. Е. Тарасевич

9Ж187. Бензазолы. XI. Амино- и оксибензоксазолоны. Zinner Helmut, Wigert Heinz. Benzazole. XI. Amino- und Hydroxybenzoxazolone. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1331—1339 (нем.).—Аминобензоксазолоны (I бензоксазолон) получены восстановлением нитро-I, а окси-I сплавлением хлоргидратов аминодиоксибензолов с мочевиной. 5-, 6- и 7-амино-I и р-ции с диазометаном и $(CH_3CO)_2O$ образуют производные только лактамной формы [3-метил-5(6,7-амино-I и 3-ацетил-5(6,7)-ацетиламино-I]. При метилировании 4-амино-I образует только производные лактимной формы [2-метокси-4-аминобензоксазол (II бензоксазол)], а при ацетилировании образует производные обеих форм. Все окси-I при метилировании и ацетилировании образуют производные только лактамной формы. При разведении 1 : 1000 окси-I подавляли рост лишь некоторых немногих дерматофитов, в то время как амино-I оказались неактивными; оба в-ва не действуют на *Alternaria tenuis, Trichothetium roseum, Sclerotium* и *Aspergillus niger*. 0,01 моля нитро-I в 80 *мл* ацетона с 0,5 г. скелетного Ni восстанавливают (~20°, 30 мин.) рассчитанным кол-вом H_2, отделяют катализатор, фильтрат выпаривают лучше в токе CO_2, получают амино-I и сушат его при 0,01 моля нитро-I в 80 *мл* ацетона с 0,5 *г* скелетного Ni Fe-порошка и 0,3 *мл* конц. HCl прибавляют (90°, 30 мин.) частями 1,8 *г* нитро-I, смесь перемешивают еще 30 мин., охлаждают, добавляют к ней 6 *мл* 5 н. NaOH и нагревают (40—50°), осадок отделяют, промывают теплой водой и фильтрат при 0° нейтрализуют 5 н. HCl (метод Б). Получены следующие амино-I [приведены положение аминогруппы, выход в % по методу А, по методу Б, т. пл. в °C (из сп.)]: 4, 83, 84, 298—300 (из воды); 5, 92, —, 222—223; 6, 85, 80, 202—205; 7, 84, 85, 188—190. По методу А или Б (осадок от прибавления NaOH промывают холодной водой и экстрагируют горячей водой или спиртом) из 3-метилнитро-I получены соответствующие производные амино-I; или 0,01 моля размельченного 6-амино-I или 7-амино-I вносят в р-р 1 *г* диазометана в 30 *мл* эфира и при перемешивании (20°) оставляют до прекращения выделения N_2, после чего отгоняют р-ритель (метод В); получены следующие 3-метил-*x*-амино-I [приводятся *x*, выход в % по методам А, Б, В, т. пл. в °C (из сп.)]: 4, 90, 80, —, 164—165; 5, 85, 79, —, 233—235; 6, 84, 80, 67, 154—155; 7, 84, 90, 75, 212—213. По методу В из 4-амино-I получен 2-метокси-4-амино-II, выход 82%, т. пл. 154° (из сп.). Нагревают (~100°, 30 мин.) 0,01 моля 3-метил-*x*-амино-I в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают и выливают смесь в 50 *мл* воды, получают 3-метил-*x*-ацетамидо-I (здесь и далее приводятся *x*, выход в %, т. пл. в °C): 4, 75, 184—185 (из воды); 5, 80, 213—214 (из сп.); 6, 81, 263—264 (из сп.); 7, 71, 227 (из CH_3OH). По методу А из 3-ацетил-*x*-нитро-I (0,01 моля в 80 *мл* ацетона) получены 3-ацетил-*x*-амино-I: 5, 75, 170—175 (из сп.-CH_3OH, 1 : 1); 6, 80, 187—189 (из сп.); 7, 83, 164—165 (из сп.). Нагревают (~100°, 30 мин.). По методу А 0,01 моля 3-ацетил-*x*-амино-I в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ охлаждают и выливают в 80 *мл* воды или по методу Б нагревают (~100°, 2 часа) 0,01 моля амино-I с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают до ~20° (или осаждают 100 *мл* воды) и получают 3-ацетил-*x*-ацетамидо-I (приводятся *x*, выход в % по методу А, Б, т. пл. в °C): 4, —, 24, 223—224 (из сп.-воды); 5, 81, 76, 229—230 (из сп.); 6, 87, —, 234 (из сп.); 7, 90, 77, 218—219 (из сп.). После ацетилирования 4-амино-I по методу Б отделяют 3-ацетил-4-ацетамидо-I, а к фильтрату добавляют 100 *мл* воды и оставляют смесь на несколько часов, выпадает 2-ацетокси-4-ацетамидо-II, выход 56%, т. пл. 151° (из сп.). Нагревают (145°, 3 часа) смесь 0,02 моля хлоргидрата 2-аминорезорцина или аминогидрохинона, или 4-аминорезорцина, или 3-аминопирокатехина с 4 *г* мочевины и получают соответствующие окси-I [приводятся положение оксигруппы, выход в %, т. пл. в °C (из воды)]: 4, 65, 281—283; 5, 47, 209—210; 6, 34, 288—292; 7, 54, 232. 0,01 моля тонкоразмельченного окси-I вносят в р-р 1 *г* диазометана в 30 *мл* эфира и перемешивают при 20° до прекращения выделения N_2, получают 3-метил-*x*-метокси-I [приводятся *x*, выход в %, т. пл. в °C (из CH_3OH)]: 4, 85, 108—109; 5, 78, 129; 6, 73, 105; 7, 80, 132. Нагревают (~100°, 2 часа) 0,01 моля окси-I в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают и выливают в 100 *мл* воды, получают соответствующий 3-ацетил-*x*-ацетокси-I [приводятся *x*, выход в %, т. пл. в °C (из сп. или CH_3OH)]: 4, 70, 91—92; 5, 83, 144—146; 6, 81, 144—145; 7, 90, 100. Сообщение X см. РЖХим, 1960, № 1. 1183. П. Сонов

9Ж188. Синтез некоторых производных бензоксазина-1,4 и их антимикробная активность. Honkanen Erkki, Virtanen Artturi I. Synthesis of some 1,4-benzoxazine derivatives and their antimicrobial activity. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 5, 1214—1217 (англ.).—Смесь 225 *мг* этилового эфира (ЭЭ) *о*-нитрофеноксиуксусной к-ты, 0,2 *г* NH_4Cl и 0,2 *г* Zn-пыли в 10 *мл* 60%-ного спирта взбалтывают 2 часа (~20°), фильтруют и промывают 2%-ной CH_3COOH (для разложения Zn-соли гидроксамовой к-ты) и спиртом. Фильтрат разбавляют водой и экстрагируют эфиром; эфирный р-р промывают разб. р-ром NaOH. Водн. слой нейтрализуют HCl, извлекают эфиром; из упаренного экстракта получают 4-оксибензоксазин-1,4-он-3 (I), выход 0,1 *г*, т. пл. 168—169° (из воды), R_f 0,39 [*изо*-$C_3H_7OH + NH_4OH$ + вода, 8 : 1 : 1 (смесь А)]. Восстановление I Zn-пылью приводит к 2H-бензоксазин-1,4-(4H)-ону-3 (II), т-ра плавления и смешанная т-ра плавления с препаратом II 171—172°. (см. РЖХим, 1957,

№ 13, 44600). При синтезе ди-ЭЭ *о*-нитрофеноксималоновой к-ты (III к-та) по ранее описанному методу (см. Bischoff C., Ber., 1907, 40, 3134, 3150) получено небольшое кол-во в-ва с т. пл. 115—118°. На основании данных мол. веса и анализа это в-во является ди-ЭЭ *бис*-(*о*-нитрофенокси)-малоновой к-ты. Некристаллич. часть реакционной смеси гидролизуют водн. р-ром NaOH (~20°), добавляют HCl до pH 6, *о*-нитрофенол экстрагируют эфиром. Водн. р-р подкисляют и экстрагируют эфиром. Остаток просушенного экстракта растворяют в нескольких *мл* конц. р-ра NH_4OH, добавляют спирт до выделения кристаллов; NH_4-соль отфильтровывают, промывают спиртом, кристаллизуют из водн. спирта. Водн. р-р кристаллов подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, из экстракта получают III, т. пл. 128—130° (из эф.-бзл.). Для этерификации III кипятят 4 часа с 1%-ным р-ром HCl в абс. спирте, р-ритель упаривают, эфирный р-р остатка промывают р-ром $NaHCO_3$, сушат и упаривают, остаток перегоняют в вакууме, получают ди-ЭЭ III, т. кип. 145—150°/0,05 *мм*. Смесь 297 *мг* ди-ЭЭ III, 0,2 *г* NH_4Cl и 0,2 *г* Zn-пыли в 10 *мл* 60%-ного спирта взбалтывают 2 часа (~20°), фильтруют, фильтрат разбавляют водой, экстрагируют эфиром, получают 4-окси-2-карбэтоксибензоксазин-1,4-он-3 (IV), выход 50%, т. пл. 133—134° (из бзл.). Р-р 24 *мг* IV в 1 *мл* 1 н. NaOH оставляют на ~15 час., р-р подкисляют HCl и экстрагируют эфиром, из экстракта получают 4-окси-2-карбоксибензоксазин-1,4-он-3 (V), выход 71%, т. пл. 144—146° (из эф.-бзл.), R_f 0,11 (смесь А). К р-ру 3,3 *г* неочищ. *о*-(метоксиметокси)-фенилгидроксиламина в 50 *мл* сухого эфира (0°) постепенно добавляют 1,5 *г* $C_2H_5OOCCOCl$ в 20 *мл* эфира; эфирный р-р декантируют и упаривают досуха. Р-р остатка в 20 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 2 н. HCl кипятят 15 мин., р-ритель удаляют в вакууме, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром, из упаренного экстракта получают 4-оксибензоксазин-1,4-дион-2,3 (VI), выход 21%, т. пл. 230—233° (разл.; из сп.-бзл.); R_f 0,08 (смесь А). При нагревании разб. водн. р-ра (20 γ/*мл*) VI (30 мин., ~100°) он превращается в бензоксазолинон (VII). Синтезирован бензоксазин-1,4-дион-2,3 (VIII) (см. Puxeddu E., Sanna G., Gazz. chim. ital., 1931, 61, 158). При восстановлении II с помощью $LiAlH_4$ (см. первую ссылку) образуется 3,4-дигидро-2H-бензоксазин-1,4 (IX). Исследовано действие 2,4-диоксибензоксазин-1,4-он-3 (X), 2-оксибензоксазин-1,4-он-3, I, II, V, VI и IX на подавление роста *Fusarium nivale* (приведены кривые). Определена антибактериальная активность I, V, VI и X против *St. aureus* и *E. coli* (приведены кривые). Наибольшую антифунгальную активность показал IX, у которого гетероциклич. кольцо полностью гидрировано. В-ва с NHO-группой вдвое активнее в-в с NH-группой. В конц-ии 1 *мг/мл* I подавляет рост *St. aureus*, *Ps. fluorescens* и *E. coli*. Приведены данные по УФ-спектрам I и IV—IX.

А. Лютенберг

9Ж189. Конденсация нитронов и олефинов. Brown C. W., Marsden K., Rogers M. A. Thorold, Tylor C. M. B., Wright R. The condensation of nitrones and olefins. «Proc. Chem. Soc.», 1960, July, 254—255 (англ.).—Описана без эксперим. деталей и доказательства строения конденсация нитронов (I) и (II) с некоторыми олефинами и диенами. Р-цией циклогексена с I (кипячение 40 час.), II (12 час., 130°) и со смесью C_2H_5NHOH и $(CH_2O)_n$ (8 час., 100°) получены в-ва (III), (IV) и (V). Получены продукты конденсации I с аллилацетоном, кротононитрилом и акрилонитрилом. Бутадиен образует продукты с 1 и 2 молями II. Циклопентадиен дает с I и II в-ва (VI) и (VII); гидрирование последнего над скелетным Ni приводит к в-ву (VIII R = H, R′ = OH), а над Pt-катализатором к смеси в-в (IX) и (X R = OH, R′ = H). Тетрафенилциклопентадиенон, реагируя с II, вероятно, дает нормальный продукт диенового синтеза. Все указанные р-ции протекают с высокими выходами; полученные изоксазолидины выделяют подкислением реакционной массы, экстракцией эфиром примесей и осаждением целевого в-ва подщелачиванием.

С. Гурвич

9Ж190. Синтез диарилоксазолов. Aldous Duane L., Riebsomer J. L., Castle Raymond N. Synthesis of diaryloxazoles. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1151—1154 (англ.).—Конденсацией α-бромпропиофенона (I) с RCOONa получены эфиры $C_6H_5COCH(CH_3)$-OCOR (**IIа—и**, где **а** R = C_6H_5, **б** R = α-$C_{10}H_7$, **в** R = β-$C_{10}H_7$, **г** R = хинолил-2, **д** R = хинолил-6, **е** R = γ-C_5H_4N, **ж** R = β-C_5H_4N, **з** R = α-C_5H_4N, **и** R = 2,6-дипиридил). Соединение **IIа—д** циклизованы кипячением с CH_3COONH_4 в CH_3COOH в 2-R-4-фенил-5-метилоксазолы (**IIIа—д**). Конденсацией 2-метил-4,5-дифенилоксазола (IV) с ароматич. альдегидами синтезированы 2-(R′-метилен)-4,5-дифенилоксазолы [**Vа—г**, где **а** R′ = C_6H_5, **б** R′ = *n*-$CH_3OC_6H_3$, **в** R′ = *о*-HOC_6H_4, **г** R′ = 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$]. При действии на IV N-бромсукцинимида (VI) выделен 2-бромметил-4,5-дифенилоксазол (VII), превращенный действием водно-спирт. р-ра $AgNO_3$ в 4,5-дифенил-2-оксиметилоксазол (VIII). Предложен метод введения COOH-группы в положение 5 оксазола, основанный на взаимодействии этилового эфира (ЭЭ) α-бромбензоилуксусной к-ты (IX) с солями к-т, последующей циклизации продукта в ЭЭ 2,4-дифенилимидазол-5-карбоновой к-ты (X), щел. гидролиз которого дает 2,4-дифенилоксазол-5-карбоновую к-ту (XI); последнюю идентифицируют в виде N,N-диметиламинопропиламида (XII). При циклизации **IIа, д** наряду с **IIIа, д** выделены 2-бензоиламидо-1-фенилпропанол (XIII) и 1-фенил-2-(хинолинкарбоксиламидо)-пропанон (XIV). К 1,2 моля пропиофенона в 150 *мл* абс. эфира добавляют при 0° 1,5 *г* безводн. $AlCl_3$, 1,2 моля Br_2 (за 45 мин.) и 150 *мл* абс. эфира, смесь выливают в воду и из эфирного слоя отмытого от Br^-, выделяют I, выход 89%, т. кип. 135—144°/19 *мм*. Смесь 0,1 моля I, 0,1 моля C_6H_5COONa, 125 *мл* абс. спирта и 3 капель конц. H_2SO_4 кипятят 8 час. выливают в 0,3 *л* воды и извлекают C_6H_6 **IIа**, выход 69%, т. пл. 109—110° (из этилацетата). Аналогично получают (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C): **IIб**, 83, 104,5—105,5 (из этилацетата); **в**, 67, 105—107 (из этилацетата); **г**, 55, 121—122 (из этилацетата); **д**, 62, 120—121 (из сп); **е**, 23, 112—113 (из сп.); **ж**, следы 84,5—85,5 (из 50%-ного сп.); **з**, 39, 93—94 (из сп.); **и**, 5, 187—189 (из этилацетата). Смесь 0,02 моля IV, 0,148 моля C_6H_5-CHO и 0,01 моля $ZnCl_2$ кипятят 3 часа в атмосфере N_2, разбавляют C_6H_6, промывают водой, отгоняют C_6H_6, избыток C_6H_5CHO и IV, получают **Vа**, выход 29%; т. пл. 119—119,5° (из сп.). Аналогично получают [перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: **Vб**, следы, 269—271; **в**, 62, 216—217; **г**, следы, 142,5—143. 0,05 моля IV и 0,05 моля VI кипятят 6 час. в 40 *мл* CCl_4 с 2 *г* перекиси бензоила, по охлаждении фильтрат перегоняют в вакууме и получают VII, т. кип. 170°/0,025 *мм*, т. пл. 104—106°. К 0,05 моля VII в 0,1 *л* спирта добавляют 10 *г* $AgNO_3$ в 12 *мл* воды, нагревают (100°, 1 час), фильтрат упаривают и из остатка извлекают эфиром VIII, т. кип. 151—156°/< 0,1 *мм*. Бромируют ЭЭ бензоилуксусной к-ты и выделяют IX, выход 88% т. кип. 113—133°/0,1 *мм*. IX превращают аналогич-

но IIa в ЭЭ α-бензоилоксибензоилуксусной к-ты, выход 75%, т. пл. 61—62° (из сп.), который циклизуют (Davidson D., Weiss M., Jelling M., J. Organ. Chem., 1937, **2**, 328) в **X**, т. пл. 166—167,5° (из сп.). 0,02 моля **X** кипятят 1,75 часа с 1,6 *г* KOH в 50 *мл* воды, оттоняя спирт, фильтрат подкисляют 5%-ной HCl и отделяют **XI**, выход 100%, т. пл. 222—223°. 0,03 моля измельченной K-соли XI всыпают в 60 *мл* абс. C_6H_6, добавляют (0°, 20 мин.) р-р 0,03 моля $(COCl)_2$ в 15 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 30 мин. при 0° и 3 часа при ~20°, добавляют (20 мин.) 0,031 моля диметиламинопропиламина в 15 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 15 мин., нагревают до кипения, охлаждают, подкисляют 5%-ной HCl, осадок растворяют в 5%-ной HCl, нейтрализуют NH_4OH и получают **XII**, т. пл. 161,5—163°. Смесь 0,05 моля **IIa** и 0,25 моля CH_3COONH_4 в 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1 час, выливают на лед и извлекают эфиром **IIIa**, т. пл. 74—75° (из циклогексана), и **XIII**, т. пл. 108—109,5°; семикарбазон, т. пл. 202—203°. Аналогично получают [приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: **IIIб**, 53, 77,5—78,5; **в**, 77, 98,5—100; **г**, 18, 163—163,5; **д**, 49, 150—151; **XIV**, —, 195—197; семикарбазон, т. пл. 209—211°. При попытке циклизации **IIи** получают N,N′-*бис*-(α-бензоилэтил)-амид пиридиндикарбоновой-2,6 к-ты т. пл. 211—213°. С. Гурвич

9Ж191. Получение алкентритиокарбонатов. Durden John A., Jr, Stansbury Harry A., Jr, Catlette William H. The preparation of alkene trithiocarbonates. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 12, 3082—3084 (англ.).—Окиси алкиленов (ОА) реагируют с CS_2 под давлением в присутствии катализаторов — третичных аминов, образуя 2-тио-1,3-дитиоланы (алкентритиокарбонаты). Оптимальные условия р-ции для окиси этилена (I): начальное давл. (N_2) 34 *ат* (0°), мол. отношение (МО) $CS_2/I = 2{,}5$, кол-во катализатора — $(CH_3)_3N$ 0,56 вес.%, т-ра 150° время 30 мин. В газообразных продуктах р-ции при МО 2,5 находится COS в кол-ве, эквивалентном полученному этилентритиокарбонату (II), и в меньшем кол-ве CO_2. При МО 1 выход II падает, а кол-во CO_2 возрастает за счет COS. Из катализаторов наиболее активны сильноосновные третичные амины; к-ты тормозят р-цию. Приведены выходы II (в %) с различными катализаторами в указанных выше условиях (в скобках pK_a): $(C_2H_5)_3N$ (10,72), 50; триэтилендиамин, 52; $(CH_3)_3N$ (9,80), 77; пиридин (5,19), 5; N-метилморфолин (< 10,72), 2; $(н\text{-}C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$ (к-та), 0; NH_4Cl (к-та), 0. Приведен механизм р-ции (см. схему). Так же идет р-ция

$$(CH_3)_3N + CXS \rightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}C(X)S^-]\quad \text{(III)}\quad (X = S):\quad \text{III} + \text{I} \rightarrow$$

$$\rightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}C(X)SCH_2CH_2O^-] \xrightarrow{-(CH_3)_3N}$$

$$\rightarrow [\overline{SCH_2CH_2OC(X)}] \xrightarrow{-COX} [\overline{CH_2CH_2S}]\ \text{(IV)};\ \text{IV} + \text{III} \longrightarrow$$

$$\rightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}C(X)SCH_2CH_2S^-] \rightarrow \text{II} + (CH_3)_3N.$$

с CXS (X = O). Предложено объяснение более высокого выхода тритиокарбоната из нитрила 3,4-эпоксициклогексенкарбоновой к-ты (V) по сравнению с окисью циклогексена (VI). Взаимодействием II с пиперидином и морфолином получены дисульфиды соответствующих N,N-дизамещ. 2-меркаптоэтилдитиокарбаматов (Delaby R. и др., Compt. rend., 1950, **230**, 1671). Из $н\text{-}C_4H_9NH_2$ и II получена N,N′-дибутилтиомочевина (**VII**) (по-видимому, первый случай образования тиомочевины из II и амина). Этилендиамин дает с II при ~20° этилентиомочевину, выход 84%, т. пл. 198—200°. Смесь ОА, CS_2 (МО CS_2/ОА 2,5) и $(CH_3)_3N$ нагревают в автоклаве из нержавеющей стали, как указано для I. Ниже приведены ОА, кол-во $(CH_3)_3N$ в вес.%, т-ра р-ции в °C, выход соответствующего тритиокарбоната в %, т. пл. в °C (из этилацетата): **V**, 2, 200, 19, 183—185; окись пропилена, 2, 200, 36, т. кип. 126°/3 *мм*, —; **VI**, 2, 200, 3,5, 165—166; окись стирола, 1, 150, 22, 83—85. Смесь **II** и пиперидина (по 0,3 моля) нагревают (2,5 часа, 40°), через 12 час. обрабатывают разб. HCl и водой, выход 1,10-дипиперидино-1,10-дитиоксо-2,5,6,9-тетратиодекана (**VIII**) 21%, т. пл. 104—105° (из ацетона). Так же получают из II и морфолина 1,10-ди-(4-морфолино)-аналог **VIII**, выход 40%, т. пл. 102—103°. Оба в-ва, судя по ИК-спектрам, не содержат SH-групп. Кипятят 4 часа 0,1 моля II с 0,2 моля $н\text{-}C_4H_9NH_2$ в 20 *мл* спирта, через 12 час. частично упаривают в вакууме, выход VII 32%, т. пл. 61—62° (из сп.). А. Точилкин

9Ж192. Восстановление нитрозогрупп и фуроксановых колец боргидридом натрия. Boyer J. H., Ellzey S. E., Jr. Sodium borohydride reduction of nitroso groups and furoxan rings. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 10, 2525—2528 (англ.).—Нитрозобензол (I) и β-фенилгидроксиламин (II) восстанавливаются $NaBH_4$ (**III**) до азоксибензола (**IV**), а *п*-нитрозофенол (**V**) до *п*-аминофенола (**VII**). Из *о*- и *п*-динитрозоароматич. соединений при действии III образуются соответствующие диоксимы (ДО), р-ция идет труднее в случае полициклич. соединений. Требуемое кол-во III и кол-во выделяющегося H_2 при восстановлении динитрозосоединений не совпадают с теоретич. возможно, за счет дальнейшего восстановления оксимных групп. Фуроксаны также восстанавливаются только до ДО (глиоксимов); в некоторых случаях образуются фуразаны (ангидриды глиоксимов). Диалкилфуроксаны менее реакционноспособны, чем диарилзамещ. Из дифенилфуроксана (**VII**) образуется ДО β-(*син*)-бензила (**VIII**), вероятно, через промежуточный ДО γ-(*амфи*)-бензила. В дибензоилфуроксане (IX) восстанавливаются только CO-группы с возникновением *бис*-(α-оксибензил)-фуроксана (**X**), идентифицированного по ИК-спектру и щел. гидролизу до бензальдегида. Оксим циклогексанона (XI) дает с **III** в присутствии **LiBr** циклогексиламин (**XII**). К 30 ммолям I в 25 *мл* спирта прибавляют за 15 мин. р-р 19 ммолей III в 25 *мл* спирта (разогревание до 45°), размешивают (30 мин., 25—30°) и выливают в воду, выход **IV** 73 и 75% при обратном порядке смешения I и **III**. Аналогично из II получают **IV**, выход 54%. К 10 ммолям **V** в 15 *мл* воды и 5 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 13 ммолей III и размешивают (5 час., 50—60°), добавляют 50 *мл* воды, подкисляют 5 *мл* лед. CH_3COOH (т-ра < 10°), смесь экстрагируют эфиром 17 час., конц. эфирный экстракт (50 *мл*) разбавляют 50 *мл* C_6H_6, выход VI 42%, O,N-дибензоил-VI, т. пл. 240—241° (из воды). В р-р 51,3 ммоля III в 50 *мл* $O(CH_2CH_2OCH_3)_2$ (**XIII**) вносят 51,9 ммоля LiBr, при ~20° прибавляют 50,0 ммолей **XI**, кипятят с размешиванием 4 часа и оттоняют 30 *мл* дистиллята с т. кип. 85°/49—52 *мм*. К остатку добавляют 25 *мл* **XIII**, оттоняют еще 35 *мл* дистиллята с т. кип. 85—87°/49 *мм*, дистилляты насыщают сухим HCl и упаривают, выход хлоргидрата **XII** 19%, т. пл. 209—210° (из абс. изо-C_3H_7OH-этилацетата). Из остатка от перегонки выделено 31% **XI**. При нагревании (15 час., 100°) выход **XII** (хлоргидрата) 5%, возвращено 23% **XI**. Восстановлением 7,35 ммоля *о*-динитрозобензола (**XIV**) посредством 9,2 ммоля III в XIII (35—40°, 30 мин.) получен ДО *о*-бензохинона (XV), выход 54% (те же выходы при т-ре р-ции 55°), т. пл. 148—149° (разл.; из разб. сп.). XV (в спирте) дает с водн. $Ni(NO_3)_2$ черный Ni-комплекс. При т-ре р-ции 15° XV не найдено (выделено 37% **XIV**), при обратном порядке загрузки выходы XV 0—30%; при этом выделено нерастворимое в щелочи красно-оранжевое в-во, не плавящееся до 300° (т. возг. 170—180°/0,02 *мм*). Аналогично восстановлены (приведены исходное в-во, р-ритель, т-ра в °C и время р-ции в час., кол-во III в мол. эквивалентах, продукт, выход в %): *п*-динитрозобензол **XIII**, 30, 1, 1,3, ДО *п*-бензохинона, 62, т. пл. 235—240° (разл.), диацетат *анти*-формы, т. пл. 199—203° (разл.); 4-метил-**XIV** (**XVI**), спирт, 40—45, 3, 1,3, ДО 4-метилбензохинона-1,2, 41; **XVI**, спирт, 78, 1, 2,0, 5-метилбензофуразан, 42; 1,2-динитрозонаф-

талин, XIII, 130—140, 8, 1,3, 1,2-нафтофуразан, 66; 9,10-динитрозофенантрен, XIII, 160, 2, 1,3, 9,10-фенантренофуразан, 57; 3,6-дифенил-4,5-динитрозопиридазин (XVII), спирт, 78, 1, 2,6, 4,7-дифенилфуразано-[d]-пиридазин (XVIII), 48; VIII, XIII, 160, 2, 1,3, VIII, 43; IX, спирт, 25—30, 2, 0,6, X, 45, т. пл. 132,2—132,6° (из CH_2Cl_2-гексана); диметилфуроксан, диоксан, 102, 10, 1,0, диметилглиоксим, 4,3; тетраметиленфуроксан (XIX), диоксан, 102, 8, 1,0, ниоксим, 10,7, т. пл. 170—176° (разл.); XIX, XIII, 160, 2, 1,3, ниоксим (выделен в виде Ni-комплекса), 18. Неочищ. продукт восстановления XVIII — ДО 3,6-дифенил-4,5-диазабензохинона-1,2 (XX) кипячением в ацетоне превращается в XVIII, выход 39%; щел. гипогалогенит окисляет XX до XVII, выход 71%; XVIII устойчив к гипохлориту. Приведены результаты измерений кол-ва H_2, выделяющегося при р-ции XIV и XV с III. А. Точилкин

9Ж193. **Перегруппировка Курциуса применительно к α-оксиаминокислотам.** Vaughan Wyman R., Spencer John L. Curtius rearrangement of α-oximino acids. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7 1077—1079 (англ.).— Описан новый метод синтеза 3-замещ. 5-окси-1,2,4-оксадиазолов (I), исходя из эфиров α-оксиминокислот. Оксимы метилового эфира пировиноградной (IIа), этилового эфира бензоилмуравьиной (IIб) и этилового эфира фенилпировиноградной (IIв) к-т превращают в оксимы гидразидов (IIIа—в) и далее в оксимы азидов (IVа—в) этих к-т. Перегруппировкой Курциуса из IVб—в получают (Iа—в, где а заместитель = R = стирил, б R = фенил, в R = бензил). Полученный обычным методом IIа, выход 78%, т. пл. 116—126° (из водн. CH_3OH), с 10%-ным NaOH образует оксим к-ты, при стоянии с конц. H_2SO_4 (12 час.— 7 дней) не циклизуется; при кипячении 2 часа с наибольшим избытком Br_2 дает дибромпроизводное, выход 77%, т. пл. 186—190° (разл.; из бзл.). 9,7 ммоля IIа и 2 *мл* N_2H_4 в 12 *мл* CH_3OH нагревают 20 мин. при 100° разбавляют равным объемом воды, выход IIIа 85%, т. пл. 192—193° (разл.; из сп.). К 2,4 ммоля IIIа в смеси 20 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* воды добавляют при 0° 3,6 ммоля $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, выход IVа 76%, т. пл. 108° (разл.; высаживание водой из CH_3OH). 0,2 *г* IVа кипятят 2 часа в 30 *мл* спирта, отгоняют р-ритель, остаток растирают с водой и получают 0,1 *г* Iа, т. пл. 198,5—200° (из водн. сп.), или кипятят 2 часа 0,2 *г* IVа в 20 *мл* C_6H_6 и получают 0,1 *г* Iа; последний выделяют также из амидоксима коричной к-ты последовательной обработкой $ClCOOC_2H_5$ и щелочью. 1 *г* IIб и 1 *мл* N_2H_4 нагревают (100°, 10 мин.) в 6 *мл* спирта, упаривают до 1/3 объема, разбавляют водой и отделяют 1 *г* IIIб, т. пл. 164—172° (из сп.-CCl_4 и водн. сп.), который превращают, как описано выше, в IVб, т. пл. 110° (разл.), и Iб, т. пл. 197—200,5° (из бзл.); Iб получают также из бензамидоксима. Аналогично из IIв синтезируют IIIв, т. пл. 143—146° (из бзл., водн. сп. и $CHCl_3 + CCl_4$), и IVв, т. пл. 95° (разл.). 1 *г* IIIв кипятят 30 мин. в 25 *мл* C_6H_6, р-ритель отгоняют и получают 0,4 *г* Iв, т. пл. 112—115° (из CCl_4, воды и петр. эф.-бзл.), который синтезируют также из фенилацетамидоксима обычным путем. С. Гуревич

9Ж194. **Получение 10-(N-фталиламиноацил)-фентиазинов.** Bräuniger H., Mengering S. Die Darstellung von 10-(N-Phthalylaminoacyl)-phenothiazinen. «Pharmaz. Zentralhalle», 1960 99, № 7, 395—398 (нем.).— Сплавлением фентиазина (I) и 3-хлор-I (II) с ангидридами N-фталилглицина (III, IV к-та), N-фталил-DL-аланина и N-фталил-DL-фенилаланина (V) синтезированы (VI). Смесь 0,0025 моля I и 0,0025 моля III нагревают 8 час. при 170—180°, измельчают и промывают эфиром, получают VI (R = R′ = H), выход 82,8%, т. пл. 240—242° (здесь и далее из водн. сп.). Последний получают с выходом 72,5% взаимодействием I с хлорангидридом IV в смеси C_6H_6 и $CHCl_3$. Аналогично при р-ции I и II с ангидридами N-фталиламинокислот получают VI (указаны R, R′, т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °С): H, CH_3, 170—180, 8, 77,5, 199; Cl, H, 180—190, 7, 83,8, 240—242; Cl, CH_3, 170—180, 7, 65,5, 243—245. Смесь эквимолярных кол-в I и V нагревают 8 час. при 170—180°, измельчают, кипятят с водой, фильтруют и осадок промывают эфиром, получают VI (R = H, R′ = C_6H_5-CH_2), выход 48,7%, т. пл. 202°. Аналогично (применяя для промывания ацетон вместо эфира) получают VI (R = Cl, R′ = $C_6H_5CH_2$), выход 45,4%, т. пл. 135°.

А. Травин

9Ж195. **Синтез некоторых замещенных сульфатиазолов.** Sen A. B., Roy A. K. Synthesis of some substituted sulphathiazoles. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 7, 427—428 (англ.).—Конденсацией замещ. 2-оксиацетофенонов с тиомочевиной в присутствии J_2 синтезированы 2-амино-4-(2-окси-R-фенил)-тиазолы (Iа—е; везде а R = 5-CH_3, б R = 4-CH_3, в R = 4-C_2H_5, г R = = 3-Cl, д R = 3,5-Cl_2, е R = 3-Cl-4-CH_3) и 2-амино-4-R′-тиазол [Iж, везде R′ = 4-(*n*-хлорфенил-5-метил)]. Соединения I действием *n*-ацетоамидобензолсульфохлорида (II) превращены в 2-ацетилсульфаниламидо-4-(2-окси-R-фенил)-тиазолы (IIIа—е) и 2-ацетилсульфаниламидо-4-R′-тиазол (IIIж); в-ва IIIб, в, е, ж гидролизованы в 2-сульфаниламидо-4-(2-окси-R-фенил)-тиазолы (IVб, в, е) и 2-сульфаниламидо-4-R′-тиазол (IVж). 8,4 *г* *n*-хлорпропиофенона, 7,6 *г* тиомочевины и 12,2 *г* J_2 нагревают 24 часа при 100°, извлекают эфиром, остаток кипятят с водой, фильтрат подщелачивают NH_4OH и отделяют Iж, выход 55%, т. пл. 140° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 235°. Аналогично синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С основания и ацетильного производного): Iа, 46, 200, 216; б, 42, 175, 195; в, 52, 132, 153; г, 39, 207, 241; д, 25, 117, —; е, 48, 185, 261 (все из сп.). 1,9 *г* Iа—ж, 2,3 *г* II и 15 *мл* C_5H_5N нагревают 2,5 часа при 65—70°, разбавляют водой и отделяют (здесь и далее указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): IIIа, 50, 200; б, 56, 250; в, 55, 152; г, 58, 195; д, 45, 93; е, 48, 165; ж, 58, 296 (все из сп.). Кипятят 2 часа III с 12%-ной HCl и выделяют: IVб, 40, 189; в, 45, 144; е, 35, 148; ж, 30, 162 (все из сп.). М. Карапетян

9Ж196. **Образование четвертичных солей замещенных оксазолов и тиазолов.** Kerr Vernon N., Ott Donald G., Hayes F. Newton. Quaternary salt formation of substituted oxazoles and thiazoles. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 1, 186—189 (англ.).—Получены четвертичные соли (ЧС) оксазола (I) и тиазола (II) с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (III) для выяснения зависимости между гипотенсивной активностью и хим. структурой. I и II легко образуют с III моно-ЧС при отсутствии заместителей с основным атомом азота. Аминофенил-, пиридил- и хинолилзамещ. I и II образуют как моно-, так и ди- ЧС в зависимости от положения заместителя в кольце. При наличии заместителя с основным атомом азота в положении 2 I и II образуют только моно-ЧС, исключение составляет 2-(*n*-диметиламинофенил)-фенил-II. Получены (приведены ЧС-III, т. пл. в °С): 2,3-диметил-5-фенилоксазолий, 165—167; 3-метил-2-(*n*-нитрофенил)-5-фенилоксазолий, 226—228; 3-метил-2-(2,5-ксилил)-5-фенилоксазолий, 167—168; 3-метил-5-(1-нафтил)-2-фенилоксазолий, 204—206; 3-метил-5-(N,N,N-триметил-*n*-анилиний)-2-фенилоксазолий, 249—252; 3-метил-5-(N,N,N-триметил- *n*-анилиний)-2-*n*-толилоксазолий, 233—235; 2-(*n*-метоксифенил)-3-метил-5-(N,N,N-триметил-*n*-анилиний)-оксазолий, 242—244; 3-метил-5-(N,N,N-триметил - *n*-анилиний)-2-(1-нафтил)-оксазолий, 209—212; N,N,N-триметил-*n*-(5-фенил-2-оксазолил)-анилиний, 212—213; N,N-диэтил-N-метил-*n*-(5-фенил-2-оксазолил)-анилиний, 136—138; 1-метил-4-(5-фенил-2-окса-

золил)-пиридиний, 270 (возг.; хлоргидрат); 1-метил-2-(5-фенил-2-оксазолил)-хинолиний, 222—224; 1-метил-6-(5-фенил-2-оксазолил)-хинолиний, 228—229; 2,5-оксазолилен-*бис*-(N,N,N-триметил-*n*-анилиний), 178—210; 1-метил-3-[5-(N,N,N-триметил-*n*-анилиний)- 2-оксазолил]-пиридиний, 239—242; 3-фенил-5-фенил-2-(5-фенил-2-оксазолил)-оксазолий, 264—268; 4-(4-бифенилил)-2,3-диметилоксазолий, 194—196; 1-метил-4-[5-фенил-2-(1,3,4-оксадиазолил)]-пиридиний, 209—210; 2-(*n*-фторфенил)-3-метил-5-фенилтиазолий, 157 (168—169); 2-(*n*-хлорфенил)-3-метил-5-фенилтиазолий, 192—194; 2-(*o*-йодфенил)-3-метил-5-фенилтиазолий, 210—213; 2-(*м*-йодфенил)-3-метил-5-фенилтиазолий, 172—174; 3-метил-5-фенил-2-стирилтиазолий, 90—99; 2-(4-бифенилил)-3-метил-5-фенилтиазолий, 238—240; 3-метил-2-(1-нафтил)-5-фенилтиазолий, 151 (173—175); 3-метил-5-(2-нафтил)-2-фенилтиазолий, 210—212; 3-метил-5-фенил-2-(2-тиенил)-тиазолий, 173—176; 3-метил-2-(N,N,N-триметил-*n*-анилиний)-5-фенилтиазолий, 238—240; 1-метил-3-(5-фенил-2-тиазолил)-пиридиний, 206—209; 1-метил-4-(5-фенил-2-тиазолил)-пиридиний, 224—228. 7,72 *г* CH_3CONH_2 и 35,7 *г* *n*-C_6H_5-$C_6H_4COCH_2Br$ нагревают 4 часа при 165°, промывают водой, сухой остаток экстрагируют кипящим спиртом, получают 0,34 *г* 4-(4-бифенилил)-2-метилоксазола, т. пл. 149—150° (из гексана). К 4,1 *мл* C_6H_5COCl в C_5H_5N прибавляют 5,1 *г* гидразида изоникотиновой к-ты, нагревают 5 мин. при ~100°, охлаждают, выливают в воду, получают 7 *г* 1-бензоил-2-изоникотиноилгидразина (IV), т. пл. 232—234° (из воды). 4,9 *г* IV в 25 *мл* $POCl_3$ кипятят 5 час., удаляют избыток $POCl_3$, остаток выливают в воду, доводят до pH 6, получают 2,8 *г* 4-[5-фенил-2-(1,3,4-оксадиазолил)]-пиридина, т. пл. 143—144°. 15 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *г* 4-(5-фенил-2-оксазолил)-пиридина (V) и 1,5 *мл* 30%-ного H_2O_2 нагревают 7 час. при ~100°, упаривают досуха, промывают эфиром, получают 0,46 *г* N-окиси V, т. пл. 230—231° (из ацетона).
М. Линькова

9Ж197. **Перегруппировка енаминов из 2-ацетилфурана в N-замещенные *o*-аминофенола.** Birkofer L., Daum G. Umlagerung von Enaminen aus 2-Acetylfuran in N-substituierte *o*-Aminophenole. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 18, 707 (нем.).—При взаимодействии 2-ацетилфурана с вторичными аминами: пиперидином, пирролидином, морфолином и ди-*н*-бутиламином в присутствии каталитич. кол-ва лед. CH_3COOH получают соответственно N-[1-(α-фурил)-винил-1]-пиперидин (I) N-[1-(α-фурил)-винил-1]-пирролидин (II), N-[1-(α-фурил)-винил-1]-морфолин (III) и [1-(α-фурил)-винил-1]-ди-*н*-бутиламин (IV). При перегонке I—IV отщепляется фурановое кольцо с образованием N-замещ. *o*-аминофенола (V) (перечисляются исходные, полученные V, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. в °C хлоргидрата): I, *o*-(пиперидил-1)-фенол, 65, 75, 175; II, *o*-(пирролидил-1)-фенол, 65, 111, 188; III *o*-(морфолил-4)-фенол, 56, 131, 220; IV, *o*-(ди-*н*-бутиламино)-фенол, 50, т. кип. 143°/13 *мм*, —, 181.
Ю. Розанова

9Ж198. **Производные тиопегана. Часть XVII. Синтез хлоргидратов 4-имино-9,10-тиопега-2,10-диена и его 7 хлорпроизводных.** Sachdev H. S., Ralhan N. K. Thiopegan derivatives. Part XVII. Synthesis of 4-imino-9,10-thiopega-2,10-diene hydrochlorides and their 7-chloro derivatives. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **BC19**, № 5, C109—C112 (англ.).—Синтез хлоргидратов 4-имино-9,10-тиопега-2,10-диенов [Ia—з, где **а** R = H, R′ = C_6H_5; **б** R = H, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; **в** R = H, R′ = *n*-$CH_3OC_6H_4$; **г** R = H, R′ = *n*-ClC_6H_4; **д** R = H, R′ = *n*-BrC_6H_4; **е** R = Cl, R′ = C_6H_5; **ж** R = Cl, R′ = *n*-$CH_3OC_6H_4$; **з** R = Cl, R′ = *n*-BrC_6H_4] осуществлен взаимодействием хлоргидрата (ХГ) *o*-аминобензонитрила (II) или ХГ 2-амино-4-хлорбензонитрила (III) с ω-тиоцианацетофенонами $R'C_6H_4COCH_2SCN$ (IV). I устойчивы к горячей конц. HCl, но кипящей водой или холодными щелочами переводятся в 4-кетопроизводные. Предложен механизм р-ции синтеза I, в котором первой ступенью является образование производного тиомочевины. Приведены данные испытаний антибактериального действия **Ia, б, г, д** на различных микроорганизмах. Обработкой *o*-аминобензонитрила абс. эфиром, насыщенным сухим HCl, получают II, т. пл. 202° (из лед. CH_3COOH). Р-р 2 *г* 2-амино-4-хлорбензонитрила в 15 *мл* сухого ацетона обрабатывают 15 *мл* абс. эфира, насыщенного сухим HCl, и отделяют ХГ III, т. пл. 166° (из ацетона + следы HCl). Смесь р-ров II и IV в миним. кол-вах абс. спирта кипятят 3—5 час., I отфильтровывают, получая дополнительное кол-во в-ва при упаривании маточного р-ра; аналогично проводят р-цию III с IV (абс. спирт сушат над Mg), время кипячения 5—7 час. Получены следующие I [перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C (все разл.; Ia—д из лед. CH_3COOH, Ie—з из сп.-эф.)]: **а**, 22,77, 345; **б**, 87,18, 287—288; **в**, 83,5, 300; **г**, 86,01, 305; **д**, 81,6, 326; **е**, 52,6, 345; **ж**, 30, 350; **з**, 29,12, 400. Р-р 2 *г* Iг в 10 *мл* C_5H_5N + 15 *мл* воды при охлаждении подщелачивают NaOH, затвердевшее масло растирают, промывают водой, растворяют в 50 *мл* разб. спирта, кипятят 6 час., разбавляют 50 *мл* воды и выделяют 3-(*n*-хлорфенил)-9,10-тиопега-2,10-диенон-4, т. пл. 268—270° (из водн. сп.). Предыдущую часть см. РЖХим, 1959, № 9, 31408.
С. Гурвич

9Ж199. **Производные тиопегана. Часть XVIII. Синтез 4-кето- и 4-имино-2-тиотетрагидрохиназолинов и их S-замещенных производных.** Ralhan N. K., Sachdev H. S. Thiopegan derivatives. Part XVIII. Synthesis of 4-keto and 4-imino-2-thiotetrahydroquinazolines and their S-substituted derivatives. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **BC19**, № 6, B215—B216 (англ.).—Предложен одностадийный синтез 4-кето- и 4-имино-2-тетрагидрохиназолина (I и II) взаимодействием антраниловой к-ты (III) и соответственно *o*-аминобензонитрила (IV) с NH_4NCS. Конденсацией II с α-галоидкетонами (хлорацетон и ω-бромацетофеноны) получены (V). 1 моль III нагревают с 1,1 моля NH_4NCS (170—180°, 15 мин.), обрабатывают р-ром Na_2CO_3 и после перекристаллизации из CH_3COOH и переосаждения через Na-соль CH_3COOH получают I, выход 88%. Аналогично синтезируют (приведены в-во, выход в %): 6-хлор-I, 86; 6-метил-I, 90; 8-метил-I, 93. NH_4NCS нагревают с IV в тех же условиях и без обработки Na_2CO_3 выделяют II, выход 38,31%, т. пл. 300° (из лед. CH_3COOH). Р-р II в эквивалентном кол-ве 2%-ного NaOH разбавляют двойным объемом воды и после фильтрования прибавляют р-р эквивалентного кол-ва α-галоидкетона в спирте (1 *г* в 20—25 *мл* спирта), через 30 мин. выделяют V (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 20, 168 (из сп.); C_6H_5, 59, 240 (из лед. CH_3COOH + CH_3-COC_2H_5); *n*-$CH_3C_6H_4$ (хлоргидрат), 51, 235; *n*-BrC_6H_4, 40, 189 (из сп.).
В. Япунский

9Ж200. **Пиролиз продуктов реакции *o*-аминотиофенолов с кетонами.** Elderfield Robert C., McClenachan Ellsworth C. Pyrolysis of the products of the reaction of *o*-aminobenzenethiols with ketones. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1982—1988 (англ.).—С целью исследования расщепления C—C-связи в мягких условиях (ср. пиролиз 2,2-дизамещ. бензимидазолинов, см. РЖХим, 1961, 8Ж21) конденсацией *o*-аминотиофенола (I) и его производных с кетонами RCOR′ получены 2,2-R,R′-бензтиазолины (II), которые при пиролизе образуют 2-R-бензтиазолы (III) и углеводороды R′H. Показано, что из II (R = CH_3, R′ = алкил)

выделяется R′H (этан, пропан, изобутан, циклопропан), напротив, в случае II (R = CH_3, R′ = арил) выделяется метан. Трудно объяснить устойчивость к пиролизу (> 300°) продуктов конденсации I с бензофеноном и с бензилом, так как 2,2-фенилбензимидазолин расщепляется уже при 190°. Исследована кинетика р-ции пиролиза некоторых II, вычислена энергия активации и подтвержден и расширен на II (с учетом стерич. факторов) ранее предложенный авторами (J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 975) механизм пиролиза замещ. бензимидазолинов. Метод А. Смесь 35 *г* I и 59,5 *г* ацетона кипятят 8 час., отгоняют в вакууме избыток ацетона и образовавшуюся воду, остаток выдерживают 12 час. при 0° и отделяют от масла кристаллы II (R = R′ = CH_3) (IIа), выход 86,6%, т. пл. 46—48° (из хлф.-петр. эф.). Метод Б. 30 *г* I и 120 *г* ацетофенона кипятят 24 часа, отгоняют в вакууме избыток кетона и получают II (R = CH_3, R′ = C_6H_5) (IIб), выход 73,5%, т. кип. 139—142°/0,02 *мм*. Метод В. 30 *г* I и 75 *г* *п*-метилацетофенона кипятят 24 часа, сушат $CaSO_4$ и перегоняют II (R = CH_3, R′ = $C_6H_4CH_3$-*п*) (IIв), выход 61,5%, т. кип. 180—183°/1,5 *мм*. Получены также следующие II (перечисляются R, R′ или R + R′, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): CH_3, C_2H_5 (IIг), А, 84,5, 101—103/1, —; CH_3, *н*-C_3H_7 (IIд), А, 69, 142—144/5, —; CH_3, *изо*-C_3H_7 (IIе), А, не очищался; CH_3, *изо*-C_4H_9 (IIж), А, 78, 108—110/0,3, —; CH_3, *трет*-C_4H_9 (IIз), А, 92, 119—120/1,5, 53—54 (из петр. эф.); CH_3, *н*-C_6H_{13} (IIи), А, не очищался; CH_3, C_6H_4-OCH_3-*п* (IIк), В, 66, 201—204/1, 104—105 (из сп.) и 240—242 (вторая форма); CH_3, $C_6H_4NO_2$-*м* (IIл), А, не очищался; CH_3, циклопропил (IIм), А, 58, 110—112/0,75, — (быстро разлагается); C_2H_5, *н*-C_4H_9 (IIн), В (смесь оставляют на 12 час. при ~100°), 91, 134—136/1, —; C_6H_5, 2-фенилбензтиазолинил (из I и бензила), А, 95, —, 116—117; $(CH_2)_5$ (IIо), А, 58, 112—114/0,75, 114—115; $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2$ (IIп), А, 50, 122—125/0,5, — (быстро разлагается); CH_3, CH_3(6-Cl) (IIр), А, —, не очищался; CH_3, *трет*-C_4H_9(6-Cl) (IIс), А, 44, 149—152/0,75, — (быстро разлагается); $(CH_2)_4$, Б (30 *г* I и 42 *г* циклопентанона нагревают 24 часа при ~100°), 48, 126—129/1, 57—58 (из петр. эф., разлагается при стоянии); CH_3, *трет*-C_4H_9(6-CH_3O) (IIт) [в эфирный р-р 5-метокси-I (из 17 *г* *п*-анизидина) прибавляют 25 *г* метил-*трет*-бутилкетона, отгоняют эфир, кипятят 2 часа, сушат $CaSO_4$], 42, 140—143/0,75, — (неустойчив); CH_3, CH_3(5-Cl) (IIу) (10 *г* хлоргидрата 4-хлор-I, 30 *мл* диметиланилина и 3,2 *г* ацетона кипятят ~12 час., отгоняют амин, остаток промывают водой), 39, 76—80/0,05, 37—38 (быстро разлагается). 12 *г* I и 21 *г* 1,3-дифенилпропанона-2 нагревают 2 часа при 250°, отгоняют толуол (79,5%) с водой, остаток растворяют в эфире и выделяют в виде хлоргидрата (т. пл. 145—149°) или пикрата (т. пл. 144—145°) III (R = бензил), т. кип. 198—200°/5 *мм*. 10 *г* II в аппарате (приводится описание) нагревают со скоростью 1—2° в 1 мин. до начала устойчивого выделения газа (т-ра пиролиза) и получают следующие в-ва (перечисляются исходный II, т-ра пиролиза ±8°, R′H, R у III, выход III в %): **IIа**, 275, CH_4, CH_3, 37; II (R = CH_3, R′ = изобутенил) (30 *г* I и 64,4 *г* окиси мезитила кипятят 24 часа, отгоняют в вакууме и выделяют крайне неустойчивое масло, выход 27%, т. кип. 135—137°/3,5 *мм*), 212, CH_4 (видимо вследствие разложения изобутенильной цепи), CH_3, 41; **б**, 285, CH_4, C_6H_5, 70; **в**, 270, CH_4, $C_6H_4CH_3$-*п*, 53,5; **г**, 255, C_2H_6, CH_3, 60,6; **д**, 245, C_3H_8, CH_3, 69,3; **е**, 230, C_3H_8, CH_3, низкий, **ж**, 248, *изо*-C_4H_9, CH_3, 65,5; **з**, 215, *изо*-C_4H_9, CH_3, 81; **з**, 145 (0,5 *г* IIа, 10 *мл* *н*-$C_8H_{17}OH$ и 0,5 *г* Na), *изо*-C_4H_9 (88%), —, —; **и**, —, *н*-C_6H_{14}, CH_3, —; **к**, 233, CH_3, $C_6H_4CH_3$-*п*, 46; **л**, 260, CH_4, —, —; **м**, 265, циклопропан, CH_3, 61,5; **н**, 240, C_2H_6 + C_4H_{10} (1 : 1), *н*-C_4H_9, 44 [и III (R = C_2H_5), выход 40%]; **о**, 270 (15 час.), —, *н*-C_5H_{11}, 40; **п**, 270 (20 час.), —, *н*-C_6H_{13}, 62; **р**, 270, CH_4, CH_3(6-Cl), —; **с**, 210, *изо*-C_4H_{10}, —, —; **т**, 205, *изо*-C_4H_9, CH_3(6-CH_3O), 62; **у**, 270, CH_4, CH_3(5-Cl), —; II (R = CH_3, R′ = $C_6H_5CH_2$), —, толуол, CH_3, —; II (R = R′ = $C_6H_5CH_2$), —, толуол, $C_6H_5CH_2$, 79,5; II [R + R′ = $(CH_2)_4$], 260 (4 часа), —, *н*-C_4H_9, 30.

О. Кильдишева

9Ж201. **Замещенные 1-тиокарбамилтриметиленимины и их перегруппировка в производные 2-имино-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазина.** Tisler M. Substituierte 1-Thiocarbamyltrimethylenimine und ihre Umlagerung in Derivate des 2-Imino-3,4,5,6-tetrahydro-1,3-thiazins. «Arch. Pharmazie», 1960, **293/65**, № 6, 621—626 (нем.).— Замещенные 1-тиокарбамилтриметиленимины [Iа—ж; где **а** R = C_6H_5, **б** R = *п*-$CH_3C_6H_4$, **в** R = 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, **г** R = *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, **д** R = *м*-ClC_6H_4, **е** R = *п*-ClC_6H_4, **ж** R = *п*-$CH_3OC_6H_4$], полученные взаимодействием три-

NC(S)NHR I   NR IV

метиленимина (II) с арилизотиоцианатами (III), гладко и с почти колич. выходами перегруппировываются в соответствующие производные 2-имино-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазина (**IVа—к, где а R = C_6H_5, б R = *п*-CH_3-C_6H_4**, **в** R = *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, **г** R = *м*-ClC_6H_4, **д** R = *п*-Cl-C_6H_4, **е** R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, **ж** R = *о*-$CH_3C_6H_4$, **з** R = *м*-CH_3-C_6H_4, **и** R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, **к** R = циклогексил). Строение **IV** доказано самостоятельным и встречным синтезом ряда **IV** из **III** и 3-аминопропанола-1 (**V**). Доказано также, что **IV** имеют строение иминоформы, а не аминоформы —C(NHR)=N—, поскольку ИК-спектры **IV** совпадают с ИК-спектрами 2-фенилимино-3-фенил-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазина (**VI**) и 2-фенилимина-3-метил-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазина (**VII**), для которых возможна лишь иминоформа. К 0,01 моля **III** в 10 *мл* эфира приливают 0,6 *г* **II** в 5 *мл* эфира, по окончании р-ции **I** кристаллизуют из C_6H_6-петр. эфира; получены следующие **I** (перечисляются в-во, т. пл. в °С): **а**, 112 (из водн. сп.); **б**, 144—145; **в**, 167; **г**, 120; **д**, 112; **е**, 146—147; **ж**, масло (которое тотчас перегруппировывают в **IVе**). 1 *г* **Iа** кипятят 15 мин. с 30 *мл* конц. HCl, разбавляют равным объемом воды, фильтрат обрабатывают 10%-ным NaOH и отделяют **IVа**, выход 92%, т. пл. 127° (из водн. сп.); аналогично получают **IVб, в, г, д, е.** 0,02 моля **III** и 1,5 *г* **V** кипятят 10 мин. в 15 *мл* эфира р-ритель удаляют, остаток нагревают 15 мин. с 10 *мл* конц. HCl, разбавляют водой и подщелачивают 10%-ным NaOH; аналогично получают **IVб, в, д, ж, з, и, к.** Аналогично получены следующие **IV** (перечисляются в-во, т. пл. в °С): **б**, 140 (из воды); **в**, 132 (из сп.); **г**, 150 (из сп.); **д**, 156—157 (из сп.-воды, 1 : 3); **е**, 144 (из воды); **ж**, 121 (из сп.); **з**, 90—91 (из сп.-воды, 1 : 3); **и**, 127 (из сп.); **к**, 113 (из сп.-воды, 1 : 1). **VI**, т. пл. 137—138°, получают нагреванием эквивалентных кол-в 1,3-дибромпропана с *симм*-дифенилтиомочевины или конденсацией фенилизотиоцианата с 3-фениламинопропанолом-1 и последующей циклизацией продукта конденсации под действием HCl. 1 *г* **IVа** и 0,8 *г* NaOH в 5 *мл* воды обрабатывают (100°, 10 мин.) 1,5 *г* $(CH_3)_2$-SO_4, продукт извлекают эфиром и перегоняют, выход **VII**, 0,8 *г*, т. кип. 175—180°/12 *мм*; **VII** получают также метилированием **IVа** CH_3J в присутствии CH_3ONa.

С. Гурвич

9Ж202. **Об устойчивости водных растворов некоторых производных фентиазина.** Waaler T. Über die Stabilität von wäßrigen Lösungen einiger Phenothiazinderivate. «Pharmac. acta helv.», 1960, 35, № 4-5, 168—172 (нем.).—Обнаружено, что при кипячении водн. р-ра хлоргидрата N-(2-диметиламино-1-пропил)-фентиазина (прометазина) (I) происходит его расщепление с образованием N-метилфентиазина, ацетальдегида и диметиламина. Аналогично разлагается N-(2-диэтиламинопропил-1)-фентиазин (парсидол) (II). В этих условиях изопрометазин, N-(3-диметиламинопропил)-фентиазин и N-(3-диметиламинопропил)-3-хлорфентиазин не изменяются. При нагревании ампул, не пол-

ностью заполненных 10%-ным р-ром **I**, стабилизированным $NaHSO_3$, наблюдается появление окраски и продуктов расщепления, что не имеет места при нагревании полностью заполненных ампул. Предполагается, что расщепление I и II происходит по свободнорадикальному механизму и что кислород воздуха активизирует фентиазиновую молекулу; после чего имеет место гидролиз, при котором боковая цепочка подвергается нуклеофильной атаке ионами гидроксила.

В. Яшунский

9Ж203. **Исследования в ряду фентиазина. III. Реакции замещения водорода на металл.** Cauquil Germaine, Casadevall André, Casadevall Eliette. Recherches dans la serie de la phénothiazine. (3-e mém.). Réactions de métallation. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1049—1066 (франц.).—Изучены р-ции *н*-C_4H_9Li (I) и C_6H_5Li (II) с фентиазином (III), 10-алкил-III, 10-ацил-III и р-ции полученных Li-соединений III и замещ. III с CO_2, органич. солями Li, CH_2O, окисью этилена, $SO_4(CH_3)_2$ CH_3COCl, *n*-$CH_3C_6H_4SO_2C_2H_4Cl$ и $OHCN(CH_3)C_6H_5$. Предполагается, что III и I при молекулярном соотношении 1 : 2 и продолжительном контакте образует 1,10-ди-Li-производное III; при соотношении 1 : 1 и кратковременном контакте получается 1-Li-производное III; из II образуется лишь 1-литий-III. Приведены попытки теоретич. обоснования строения этих соединений и механизма их получения. К 50 *мл* абс. эфира прибавляют в атмосфере N_2 4 *г-атома* Li и 10 капель р-ра 0,2 моля *н*-C_4H_9Br (IV) в 50 *мл* эфира, добавляют (30 мин., —10°) по каплям остаток р-ра IV, перемешивают (~20°, 1 час) до исчезновения Li, постепенно прибавляют 0,1 моля сухого **III**, затем 50 *мл* эфира, перемешивают 30 час., охлаждают до ~0° и выливают полученный р-р (р-р А) на смесь твердой CO_2 с абс. эфиром, прибавляют при ~20° воду, извлекают эфиром III и из водн. слоя осаждают к-той 1-карбокси-III (V), выход 12,85 *г*, т. пл. 280° (из этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 117° (из CH_3OH-ацетона). К р-ру II в эфире [из 0,25 *г-атома* Li и 0,125 моля C_6H_5Br (VI)] прибавляют постепенно 0,1 моля III, перемешивают 15 мин., к полученному р-ру (р-р Б) прибавляют по каплям (~0°) 0,125 моля $SO_4(CH_3)_2$ в 50 *мл* эфира; на другой день смесь разлагают водой (~0°) и извлекают эфиром 10-метил-III (VII), выход 93,8%, т. пл. 99° (из сп.-ацетона). Аналогично из р-ра А (приготовлен в атмосфере N_2) и 0,2 моля $SO_4(CH_3)_2$ получают VII, выход 98,5%. К р-ру А прибавляют 0,1 моля $SO_4(CH_3)_2$ в 50 *мл* эфира, допуская повышение т-ры до ~20°, вновь охлаждают и выливают на смесь твердой CO_2 с эфиром; при 15° разлагают водой и извлекают эфиром VII (18 *г*) и III (2 *г*), из водн. слоя получают V (0,6 *г*). К р-ру Б (через 40 час. после его приготовления) прибавляют по каплям при охлаждении 0,125 моля CH_3COCl в 50 *мл* эфира; на другой день смесь разлагают ледяной водой, выпадает 10-ацетил III (VIII), выход 39,5%, т. пл. 199°; из фильтрата извлекают эфиром 10 *г* III. К р-ру А (из 0,6 *г-атома* Li) прибавляют 0,2 моля CH_3COCl в 50 *мл* эфира, получают VIII, выход 87,5%, и 1 *г* **III**. В р-р Б пропускают 15 мин. CH_2O, кипятят 15 мин., получают III. В тех же условиях из р-ра А получают III и масло, т. кип. 225°/1 *мм*. К р-ру Б из 0,5 *г-атома* Li, 0,25 моля IV и 0,25 моля III прибавляют по каплям при охлаждении в токе N_2 р-р 0,25 моля окиси этилена в 50 *мл* эфира; на другой день смесь разлагают водой и извлекают эфиром 10-(β-оксиэтил)-III (IX), выход 83%, т. кип. 205/0,8 *мм*, 215—217°/3 *мм*, т. пл. 60°; бензоат, т. пл. 85° (из сп.); уретан, т. пл. 120° (из сп.-ацетона). Аналогично из р-ра А из двойного кол-ва реагентов и 0,4 моля окиси этилена в 50 *мл* эфира получают IX, выход 91,7%. В тех же условиях из р-ра Б и *n*-$ClCH_2CH_2O_2S$-$C_6H_4CH_3$ получают 10-β-хлорэтил-III, выход 69,5%, т. пл. 96—97°. Р-р А с $OHCN(CH_3)_2C_6H_5$ дает III и обугленный продукт. Р-р А перемешивают 1 час с 2 молями CH_3COOLi, затем кипятят 6 час., смесь охлаждают и экстрагируют эфиром III и 1-ацетил-III (X), выход 39,5%, т. пл. 100° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 134° (из бзл.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 230° (из сп. или бзл.), X при метилировании $SO_4(CH_3)_2$ дает 1-ацетил-10-метил-III (XI), т. кип. 184—185; оксим, т. пл. 135 и 180° (из петр. эф.-бзл.); семикарбазон, т. пл. 215° (из сп. или бзл.). Нагревают **XIa** и J_2 в пиридине (~100°, 1 час), на другой день извлекают эфиром, экстракт промывают водой, выпаривают, остаток нагревают (~100°, 1 час) с 5%-ным NaOH и из фильтрата извлекают эфиром 10-метил-V. Нагревают (70°, 4 часа) XI с ClONa (80 *г* на 1 *л* воды), получают 5,5-дикето-10-метил-V, т. пл. 245° (из CH_3OH-сп.). К р-ру А (из двойного кол-ва реагентов) при ~0° добавляют 0,4 моля *н*-C_3H_7Li, перемешивают 1 час, кипятят 6 час., охлаждают, осторожно разлагают льдом и экстрагируют эфиром, при выпаривании выпадает III; из остатка получают 1-пропил-III, выход 32,9%, т. кип. 213°/1 *мм*, т. пл. 49° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 84° (из эф.-петр. эф.). Аналогично получают 1-бензоил- III (XII), выход 41,25%, т. кип. 250—255°/1 *мм*, 270°/2 *мм*, т. пл. 91° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 178° (этилацетата). XII синтезирует так же, как описано выше, из Li, VI и Li-соли V. К р-ру I в эфире (из 0,6 *г-атома* Li и 0,3 моля IV) прибавляют 0,15 моля VII и 100 *мл* абс. эфира, перемешивают 30 час., полученный р-р (р-р В) охлаждают (~0°), выливают на смесь эфира и твердой CO_2, разлагают водой при ~20°, извлекают эфиром 15 *г* VII, водн. слой подкисляют, выпадает 10-метил-4-карбокси-VII (XIII), выход 6,2 *г*, т. пл. 250° (из сп.-ацетона), и 10-метил-1-карбокси-III, выход 5,5 *г*; метиловые эфиры, соответственно, т. кип. 230°/1,5 *мм*, т. пл. 80° (из сп.-ацетона) и т. кип. 230—235°/2 *мм*, т. пл. 92° (из сп.-ацетона). К 2,5 *г* карбокси-III (XIV) в 250 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 прибавляют несколько *мл* $C_5H_{11}OH$ и постепенно 25 *г* сплава Ренея, нагревают (~100°, 2 часа), теплую смесь фильтруют, р-р сильно подкисляют конц. HCl и извлекают эфиром N-метилдифениламинокарбоновую-3 к-ту, выход 100%, т. пл. 118° (из 25—30%-ного сп.). К р-ру I (из 0,8 *г-атома* Li, 0,4 моля IV) прибавляют 0,2 моля 10-этил-III (XV) и 100 *мл* абс. эфира, перемешивают 30 час., охлаждают (~0°) и выливают р-р (р-р Г) на смесь эфира и твердой CO_2, разлагают водой при ~20° и извлекают эфиром XV (22,3 *г*); из водн. слоя осаждают к-ту (25 *г*), которую кипятят (24 часа) с 200 *мл* CH_3OH и 2,5%-ной конц. H_2SO_4; р-р экстрагируют эфиром, остаток (т. кип. 203—210°/0,5 *мм*) кипятят (4 часа) с 150 *мл* 10%-ного спирт. K_2CO_3, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде и к-той выделяют 10-этил-1-карбокси-III, выход 7,2 *г*, т. пл. 163° (из $CHCl_3$-петр. эф. бзл. и сп.); метиловый эфир, т. пл. 89°; 10-этил-4-карбокси-III, выход 7,7 *г*, т. пл. 182°; метиловый эфир, т. пл. 113°. 10-этил-XIII и 10-этил-XIV при восстановлении сплавом Ренея образуют N-этилдифениламинкарбоновую-3 к-ту. Из р-ра В (0,1 моля VII) и $SO_4(CH_3)_2$ получают 4,10-диметил-III, выход 5,6 *г*, и VII (10 *г*). В тех же условиях с CH_3COCl получают 10-метил-1-карбокси-III (18 *г*) и продукт с т. кип. 220—225/2 *мм*. Из р-ра В и CH_2O (кипячение 15 мин.) получают VII (14,5 *г*) и 4-оксиметил-10-метил-III (XVI), выход 9,9%, т. пл. 113° (из сп.-ацетона); с $O{=}C{=}NC_6H_5$ дает производное, т. пл. 167° (из сп.-ацетона). XVI получают также восстановлением $LiAlH_4$ 4-карбометокси-10-метил-III. К р-ру В прибавляют при охлаждении 0,2 моля окиси этилена в 30 *мл* эфира, на другой день смесь разлагают и получают VIII (14,5 *г*) и 4-оксиметил-10-этил-III, выход 9,75%, т. кип. 220°/1 *мм*, т. пл. 120° (из сп.-ацетона); бензоат, т. пл. 123° (из сп.-ацетона); фенилуретан, т. пл. 145° (из CH_3OH). К р-ру В прибавляют по каплям 0,4 моля $HCON(CH_3)C_6H_5$ в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час и при ~0° разлагают водой; экстрагируют эфиром и из экстракта получают VII (34 *г*) и 4-формил-10-метил-III.

выход 10,3%, т. кип. 224—228°/1 *мм*, т. пл. 103° (из сп.-ацетона); семикарбазон, т. пл. 255°; при восстановлении по Вольфу — Кижнеру дает 4,10-диметил-III. К р-ру I (из 1 *г-атома* Li и 0,5 моля IV) прибавляют сразу 0,185 моля VII, затем 100 *мл* эфира, перемешивают в атмосфере N_2 30 час., добавляют сразу 0,5 моля CH_3COOLi, спустя 1 час кипятят (6 час.), разлагают водой при ~0°, экстрагируют эфиром, из эфирного экстракта получают VII и 2 фракции: 200—220°/1,5 *мм* (6,5 *г*) и 200—229°/1,5 *мм* (11 *г*), из которых дробной кристаллизацией получен 4-ацетил-10-метил-III (XVII), выход 10,65 *г*, т. пл. 107 и 120° (более устойчивая форма); из некристаллизующегося остатка получены оксимы XVII и 3-ацетил-10-метил-III, т. пл. 165 и 200° (из бзл. и петр. эф.). Взвесь XVII в NaClO (80 *г* на 1 *л* воды) нагревают до 60—70°, очень медленно прибавляют 20 *мл* диоксана, выдерживают 30 мин. при 60—70°, перемешивают 4 часа, разрушают избыток NaClO добавлением $K_2S_2O_5$, избегая избытка; отгоняют в вакууме диоксан и половину воды и разб. HCl (1 : 3), осаждают 5,5-диоксо-10-метил-4-карбокси-III, выход 8,7 *г*, т. пл. 300° (из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 240° (из CH_3OH-ацетона). К р-ру, полученному из 1 *г-атома* Li, 0,5 моля IV и 0,185 моля XV, прибавляют 0,5 моля CH_3COOLi, кипятят 6 час., разлагают при ~0° ледяной водой и экстрагируют эфиром 32 *г* XV, т. кип. 185°/0,5 *мм*, и 4-ацетил-10-этил-III (XVIII), выход 7 *г*, т. кип. 216—218°/0,5 *мм*, 116—117°/0,6 *мм*, т. пл. 88° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 181° (из сп.). К р-ру 0,8 *г* Li и 8 *г* CH_3J в эфире прибавляют 4,5 *г* 10-этил-4-карбокси-III, перемешивают 3 часа, разлагают ледяной водой и извлекают эфиром XVIII, выход 3 *г*. Кипятят (6 час.) эфирный р-р, полученный из 1 *г-атома* Li, 0,5 моля IV и 0,185 моля VII (р-р Г) с 0,5 моля C_2H_5COOLi, разлагают при 0° ледяной водой и эфиром извлекают 32 *г* VII и 4-пропионил-10-метил-III, выход 8,5 *г*, т. кип. 229—230°/1 *мм*, т. пл. 107° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 182° (из сп.). Аналогично из р-ра Г и C_6H_5COOLi получают 0,4 *г* 3-бензоил-10-метил-III и 4-бензоил-10-метил-III (XIX), выход 12 *г*, т. пл. 150° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 215° (из этилацетата). XIX получают также при действии II в атмосфере N_2 на Li-соль 10-метил-XIII. Аналогично получена 4-бензоил-10-этил-III (XX), выход 10,5 *г*, т. кип. 266°/0,7 *мм*, т. пл. 121° (из сп.-ацетона); оксим, т. пл. 260° (из петр. эф.-сп.). XX получают также при действии II на Li-соль 10-этил-XII. Р-р А, [в котором VII заменен на 10-пропил-III (XXI) (р-р Д)] выливают на смесь эфира и твердой CO_2, смешивают с водой, эфиром извлекают 20 *г* III и 2 *г* в-ва, т. пл. 132°. К р-ру Д прибавляют по каплям, охлаждая, 0,2 моля $SO_4(CH_3)_2$, смесь разлагают ледяной водой и эфиром извлекают в-во, т. кип. 80°/2 *мм*, 20 *г* VII и небольшое кол-во XXI. Смешивают 0,1 моля II и 0,1 моля XXI, через 1 час прибавляют по каплям в охлажд. смесь 0,1 моля $SO_4(CH_3)_2$, разлагают водой (~20°) и эфиром извлекают 11 *г* VII, 3 *г* XXI и 5 *г* 1,1-дифенилпропилена, т. кип. 125°/2 *мм*, т. пл. 52° (из петр. эф.) (при окислении образует бензофенон), получается также при действии II на пропиофенон. Сообщение II см. РЖХим, 1956, № 19, 61586. П. Соков

9Ж204. **О реакционной способности экзоциклической двойной связи в 5-арилиден-3-арилтиазолидиндионах-2,4, реакция их с диазоалканами, *n*-тиокрезолом и пиперидином.** Ahmed Mustafa, Wafia Asker, Mohamed Ezz El-din Sobhy. On the reactivity of the exocyclic double bond in 5-arylidene-3-aryl-2,4-thiazolidinediones; their reaction with diazoalkanes, *p*-thiocresol and piperidine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2597—2601 (англ.).—5-арилиден-3-арилтиазолидиндионы-2,4 (Ia—ж) дают с CH_2N_2 или CH_3CHN_2 5-α-арилалкилиден-3-арилтиазолидиндионы-2,4 (IIa—п). Присоединением к экзоциклич. двойной связи I *n*-тиокрезола (III) и пиперидина (IV) (в C_6H_6) получены соответствующие аддукты (Va—в) и (VIa—к). При нагревании I с избытком IV гетерокольцо расщепляется с образованием фенилпиперидилмочевины (VII). Строение II придано в соответствии с общим характером р-ции диазоалканов с олефинами и подтверждено окислением IIa $KMnO_4$ до ацетофенона (VIII), наличием

I, II V, VI

I а — ж R′ = H, R″ = CH_3, **а** R = H, **б** R-OCH_3, **в** R = 2-OCH_3, **г** R = 2-OC_2H_5; **д** R = 3,4-O_2CH_2, **е** R = 2-Cl, **ж** R = 4 = CH_3; **IIa — н** R′ = CH_3, **II о, п** R′ = C_2H_5, **а** R = R″ = H, **б** R = 4-CH_3, R″ = H, **в** R = 4-OCH_3, R″ = H, **г** R = 2-OCH_3, R″ = H, **д** R = 2-OC_2H_5, R″ = H, **е** R = 2-Cl, R″ = H, **ж** R = 3,4-O_2CH_2, R″ = H, **з** R = 4-N$(CH_3)_2$, R″ = H, **и** R = H, R″ = CH_3, **к** R = 4-OCH_3, R″ = CH_3, **л** R = 2-OCH_3, R″ = CH_3, **м** R = 2-OC_2H_5, R″ = CH_3, **н** R = 3,4-O_2CH_2, R″ = CH_3, **о** R = R″ = H, **п** R = 2-Cl, R″ = H; **Va — в** X = $SC_6H_4CH_3$-*n*, R″ = H, **а** R = C_6H_5, R′ = H, **б** R = C_6H_5, R′ = CH_3, **в** R = R′ = CH_3; **VIa — к** X = NC_5H_{10}, R′ = H, **а** R = C_6H_5, R″ = H, **б** R = 4-$CH_3C_6H_4$, R″ = H, **в** R = 2-ClC_6H_4, R″ = H, **г** R = 3,4-$O_2CH_2C_6H_3$, R″ = H, **д** R = C_6H_5, R″ = CH_3, **е** R = 2-$CH_3OC_6H_4$, R″ = CH_3, **ж** R = 3-$CH_3C_6H_4$, R″ = H, **з** R = 3-$NO_2C_6H_4$, R″ = H, **и** R = 2-ClC_6H_4, R″ = CH_3, **к** R = 4-$CH_3C_6H_4$, R″ = CH_3

в ИК-спектре IIa сильной полосы поглощения сопряженной CO-группы, а также данными УФ-спектра. В пользу указанного строения V и VI говорит легкая регенерация II при нагревании V и VI выше т-ры плавления. 3-фенилтиазолидиндион-2,4 (IX) не дает IIa при р-ции с VIII в присутствии NH_3 и NH_4Cl, но расщепляется до фенилмочевины (X) (то же в отсутствие VIII). Аналогично 3-фенилтиазолидон-4-тион-2 расщепляется с NH_3 и NH_4Cl до фенилтиомочевины и некоторые 2-тиоаналоги I при р-ции с $C_6H_5CH_2NH_2$ (XI) превращаются в бензилфенилтиомочевину (XII). Конденсацией 3-*n*-толилтиазолидиндиона-2,4 [получен с выходом 98%, т. пл. 157° (из CH_3COOH)] с соответствующими альдегидами синтезированы Ia—ж [здесь и далее приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C (из лед CH_3COOH и бзл.)]: **Ia**, 87, 201; **б**, 84, 197; **в**, 82, 162; **г**, 83, 170; **д**, 77, 218; **е**, 79, 181; **ж**, 86, 179. Кипятят 36 час. 20 *г* IX с 30 *мл* ацетона в 200 *мл* сухого C_6H_6, содержащего 0,5 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* IV, и упаривают, выход 5-изопропилиден-IX (XIII) ~80%, т. пл. 122° (из сп. или бзл.-петр. эф.). Из IX получен также 5-циклогексилиден-IX, выход ~35%, т. пл. 112° (из бзл.). Р-р 1 *г* I в $CHCl_3$ обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2 (из 5 *г* нитрозометилмочевины), через несколько дней (0°) добавляют еще CH_2N_2 в эфире, упаривают и IIa—и кристаллизуют из спирта. Аналогично получают IIо—п из 1 *г* соответствующего I с эфирным CH_3CHN_2 (из 6 *г* нитрозоэтилмочевины). Синтезированы II: **а**, 73, 133; **б**, 71, 141; **в**, 62, 144; **г**, 70, 152; **д**, 69, 115; **е**, 61, 153; **ж**, 66, 142; **з**, 60, 177; **и**, 72, 165; **к**, 63, 210; **л**, 70, 161; **м**, 71, 137; **н**, 67, 172; **о**, 62, 162; **п**, 59, 142. Нагревают смесь 0,5 *г* III с 0,5 *г* IIa или XIII (100°, 2 часа), либо Ia (140° 3 часа) с 1 каплей IV, по охлаждении разбавляют петр. эфиром, получают V: **а**, ~88, 152 (из бзл.-петр. эф.); **б**, ~81, 118 (из петр. эф.); **в**, ~83, 98 (из петр. эф.). Кипятят 3 часа 5 *г* IX с 10 *мл* конц. NH_4OH и 10 *г* NH_4Cl (в 20 *мл* воды) в 25 *мл* спирта и выделяют X упариванием в вакууме. Р-р 1 *г* RCH=CC(O)-N(C_6H_5)C(S)S (R = C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$) в 40 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 4 часа с 2 *мл* XI, упаривают и получают XII, т. пл. 153° (из сп.). Кипятят 24 часа 1 *г* Ia с 25 *мл* IV, по охлаждении выливают в разб. HCl и VII экстрагируют эфиром, т. пл. 171° (из сп.). Смесь 1 *г* I и 1 *мл* IV в 30 *мл* сухого C_6H_6 оставляют на 48 час., испаряют C_6H_6 и остаток растирают со

спиртом, получают **VI**: **а**, 82, 164; **б**, 79, 148; **в**, 73, 176; **г**, 74, 184; **д**, 81, 176; **е**, 66, 149; **ж**, 76, 158; **з**, 69, 155; **и**, 67, 151; **к**, 70, 157 (все из C_6H_6 или сп.); ни в одно случае не наблюдалось образования изомерных рацематов **VI**. Все **I** и почти все **II** и **VI** дают цветные окраски с конц. H_2SO_4. А. Точилкин

9Ж205. **О некоторых 2-аралкиламино- или 2-ариламинотиазолинах, обладающих вазомоторной активностью.** Najer Henry, Giudicelli René. Sur quelques aralcoylamino- ou arylamino-2 thiazolines douées d'activité vasculaire. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 960—963 (франц.).—Циклизацией тиомочевины $RHNC(S)NHCH_2CH_2OH$ (**I**), полученных взаимодействием эквимолярных кол-в эфиров изоциановой к-ты $S{=}C{=}N{-}R$ (**II**) и $H_2NCH_2CH_2OH$ (**III**), синтезированы 2-(R-амино)-тиазолины (**IV**). Все **IV**, за исключением **IV** ($R = C_6H_5$), обладают местноанестезирующей активностью, приближающейся к активности кокаина, но являются также общими возбудителями. При тех же R **IV** обладают в меньшей степени сосудорасширяющими и болеутоляющими свойствами сравнительно с аналогичными оксазолинами (см. РЖХимБх, 1959, № 12, 16254; № 16, 21927). Следуя известному методу (см. РЖХим, 1956, № 8, 22421), синтезируют **II** (приводятся R, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): $CH_2C_6H_5$, 61, 94—95/2—3; $CH(C_6H_5)_2$, 73, 59—60; $CH(4\text{-}ClC_6H_4)(C_6H_5)$, 89, 175—179/3—4, $n^{22,4}D$ 1,6338; C_6H_5, 62, 104/18—19; $2\text{-}CH_3C_6H_4$, 37, 80/2; $2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$, 53, 89/2; $2\text{-}CH_3\text{-}3\text{-}ClC_6H_3$, 56, 99/2—3, $n^{23,8}D$ 1,6468; $\alpha\text{-}C_{10}H_7$, 40, 57. К 0,0552 моля **II** [$R = 2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$] при охлаждении и перемешивании прибавляют 0,0552 моля **III**; по окончании экзотермич. р-ции выдерживают смесь 1,5 часа при ~20° и получают **I** [$R = 2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$], выход 86%, т. пл. 129° [из $ClCH_2CH_2Cl$ (**V**)]. Аналогично получают следующие **I** (приводятся R, выход в %, т. пл. в °С): $CH_2C_6H_5$, 52, 63—64 (из C_6H_{14}-**V**); $CH(C_6H_5)_2$, 87, 131 (из **V**); $CH(4\text{-}ClC_6H_4)(C_6H_5)$, 70, 150 (из **V**); C_6H_5, 84, 141 (из абс. сп.); $2\text{-}CH_3C_6H_4$, 92, 124 (из **V**); $2\text{-}CH_3\text{-}3\text{-}ClC_6H_4$, 93, 140 (из 50%-ного сп.); $\alpha\text{-}C_{10}H_7$, 89, 168 (из абс. сп.). Нагревают (100—105°, 6 час.) 0,044 моля **I** [$R = 2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$] в 20 *мл* конц. HCl, охлаждают, подщелачивают конц. NH_4OH, оставляют на 14—16 час. при ~0° и отделяют **IV** [$R = 2',6'\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$], выход 100%, т. пл. 102° (из 40%-ного сп.). Аналогично получают **IV** [приводятся R, выход в %, т. пл. в °С (из 50%-ного сп.)]: $CH_2C_6H_5$, 67, 83; C_6H_5, 84, 162; $2'\text{-}CH_3C_6H_4$, 91, 105; $2'\text{-}CH_3\text{-}3'\text{-}ClC_6H_3$, 84, 119; $\alpha'\text{-}C_{10}H_7$, 69, 153 (из абс. сп.). К 0,1097 моля **I** [$R = (C_6H_5)_2CH$] прибавляют по каплям 9,5 *мл* $SOCl_2$, нагревают (~100°, 2 часа) избыток $SOCl_2$, отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают C_6H_6, отгоняют C_6H_6 в вакууме, продукт извлекают кипящей водой; водн. экстракт подщелачивают NH_4OH, через 14 час. при ~0° отделяют **IV** [$R = (C_6H_5)_2CH$], выход 92,5%, т. пл. 131°. Тем же методом синтезируют **I** [$R' = (4\text{-}ClC_6H_4)C_6H_5CH$], т. пл. 125° (из 60%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 198° (разл.; из **V**). П. Соков

9Ж206. **Тиазолотетразолы и триазены из них.** Починок В. Я., Зайцева С. Д. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 3, 351—355.—Нагреванием тиазолотетразолов (**I**) с NaCN или KCN в спирте получены циантиазолилтриазены, которые реагируют с H_2S в присутствии небольшого кол-ва NH_4OH с образованием производных азотиомочевины. Производные (бензтиазолил-2)-азотиомочевины токсичны. Миним. смертельная доза Na-соли равна 125 *мг* на 1 *кг* веса белой мыши. Введение CH_3-группы и галоида в положение 6 бензтиазольного ядра увеличивает токсичность в 10 раз. Р-р амина в H_3PO_4 прибавляют при —10—0° к $ONHSO_4$, через 30 мин. приливают р-р NaN_3 в миним. кол-ве воды, выливают на лед и получают [перечисляются исходные амины, их т. пл. в °С, **I**, выход в %, т. разл. в °С (из сп.)]: 2-амино-4-метилтиазол, 44—45, 4-метил-**I** (**II**), 14, 116; 2-амино-6-фторбензтиазол, 182, 6-фторбенз-**I** (**III**), 16, 123 (т. пл. 92—94°); 2-амино-6-хлорбензтиазол, 197, 6-хлорбенз-**I** (**IV**), 36, 120—123; 2-амино-6-бромбензтиазол, 210—211, 6-бромбенз-**I** (**V**), 20, 136—137. **II** извлекают из реакционной смеси $CHCl_3$. Из **IV** и C_6H_5MgBr (Укр. хим. ж., 1951, 17, 509) получают фенил-(6-хлорбензтиазолил-2)-триазен, выход 65%, т. разл. 182—184°. 0,8 *г* NaCN и 0,1 *г* NaOH растворяют в смеси 15 *мл* спирта и 5 *мл* воды, прибавляют 1 *г* **II**, нагревают 30 мин., р-р выливают в 50 *мл* воды, из фильтрата подкислением CH_3COOH выделяют (4-метилтиазолил-2)-циантриазен (**VI**), выход 84%, т. пл. 167—169° (из сп.). Аналогично получают следующие циантриазены [перечисляются исходный **I**, заместитель циантриазена, выход в %, т. разл. в °С (из сп.)]: бензтиазолотетразол (**VII**), бензтиазолил-2, 75, 145—147 (Na-соль, т. пл. 200—202°); 6-метил-**VII**, 6-метилбензтиазолил-2, 78, 165—166; 6-метокси-**VII**, 6-метоксибензтиазолил-2, 92, 179—181; α-нафто-**I**, α-нафтотиазолил-2, 2,78, 173—174; **III**, 6-фторбензтиазолил-2, 50, 157—158; **IV**, 6-хлорбензтиазолил-2, 45, 163—167; **V**, 6-бромбензтиазолил-2, 64, 162—163. В смеси 0,3 *г* **VI** с 50 *мл* воды, подщелоченной несколькими каплями NH_4OH, пропускают 3 часа H_2S, получают (4-метилтиазолил-2)-азотиомочевину, выход 56%, т. пл. 175—176° (разл.; из сп.); Na-соль, т. пл. 148—150° (разл.). Аналогично из соответствующих циантриазенов и H_2S получают следующие азотиомочевины [перечисляются заместитель азотиомочевины, выход в %, т. разл. в °С (из сп.)]: бензтиазолил-2, 75, 164—165; 6-метилбензтиазолил-2, 77, 170—171; 6-фторбензтиазолил-2, 86, 174—175; 6-хлорбензтиазолил-2, 87, 176—178; 6-бромбензтиазолил-2, 75, 232—234. Ю. Р.

9Ж207. **Исследование в области химии 2,1,3-тиодиазола. XI. Хлорирование и бромирование 1′,2′-нафт-2,1,3-тиодиазола.** Песин В. Г., Халецкий А. М., Каухова Л. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2187—2192.—1′,2′-нафт-2,1,3-тиадиазол (**I**) реагирует с Cl_2 и Br_2 в CH_3COOH с образованием дихлор- и дибромпроизводных **I** (**II**, **III**) неустановленного строения, которые не взаимодействуют в обычных условиях со спирт. щелочью. При р-ции **I** с Cl_2 и Br_2 в расплаве образуются 3′,4′-дихлордигидро-**I** (**IV**) и 3′,4′-дибромдигидро-**I** (**V**), которые со спирт. щелочью превращаются в 4′-хлор-**I** (**VI**) и смесь 4′- и 3′-бромпроизводных в **I** (**VII**, **VIII**). Строение **VI** и **VII** подтверждено синтезом из 4-хлор- и 4-бром-1,2-нафтилендиаминов (**IX**, **X**) с C_6H_5NSO (**XI**). 3,2 *г* расплавленного **I** насыщают при 100° Cl_2 и получают 4,45 *г* **IV**, т. пл. 153—153,5° (из сп.). 1 *г* **IV**, 0,6 *мл* 40%-ного NaOH и 35 *мл* спирта кипятят 1 час, добавляют 35 *мл* воды, кипятят 15 мин. и отделяют 0,75 *г* **VI**, т. пл. 124° (из разб. сп.), или нагревают (100°, 1 час) 2,6 *г* **IX** и 2,2 *мл* **XI** в 20 *мл* C_5H_5N, р-р подкисляют HCl и отделяют **VI**. 4 *г* **I** и 2 *мл* Br_2 кипятят 1 час, испаряют избыток Br_2, получают 7,3 *г* **V**, т. пл. 210° (из ацетона). 1,5 *г* **V**, 0,3 *г* KOH в 0,6 *мл* воды и 50 *мл* спирта кипятят 2 часа, разбавляют водой, осадок кипятят 30 мин. в спирте, отделяют 0,25 *г* в-ва, т. пл. 187—197°, горячий фильтрат разбавляют водой и спиртом и по охлаждении отделяют 0,51 *г* смеси **VII** и **VIII**, т. пл. 113—124° (из сп.). **VII**, т. пл. 124—125° (из 50%-ной CH_3COOH), получают нагреванием (100°, 1 час). 6 *г* **X** и 4,2 *мл* **XI** в 50 *мл* C_5H_5N с последующим подкислением 4%-ной HCl; 2 *г* **I** в 50 *мл* лед. CH_3COOH насыщают Cl_2 (15 мин., 50°), р-р сгущают, обрабатывают 40 *мл* горячего спирта и выделяют **II**, т. пл. 138—140° (из сп.). Аналогично из 2 *г* **I** и 0,65 *мл* Br_2 в 21,5 *мл* лед. CH_3COOH выделяют 3,2 *г* **III**, т. пл. 132—132,5° (из сп.). 300 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ и 125 *мл* $SOCl_2$ кипятят 12 час. в 60 *мл* C_6H_6, фильтруют и отгоняют при 12 *мм* 205 *г* **XI**. $C_6H_5N_2Cl$ (из 9,3 *г* $C_6H_5NH_2$) сочетают с 18 *г* хлоргидрата β-нафтиламина в присутствии 18 *г* CH_3COONa, азокраситель восстанавливают Zn-пылью и 20%-ной CH_3COOH, фильтруют в 150 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и осаждают содой 12,5 *г* 1,2-нафтилендиамина (**XII**), т. пл. 95—96°. 2,3 *г* **XII** и 3 *г* **XI** нагревают (100°, 1 час) в 0,1 *л* толуола и выделяют **I**, выход 90%.

т. пл. 81° (из сп.); или 103 г сульфата **XII**, 100 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и 122 *мл* XI нагревают (100°, 20 мин.), подкисляют разб. HCl и получают **I**, выход 96%. 60 г α-нафтиламина, 55 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,4 *л* лед. CH_3COOH нагревают 20 мин. при 100°, добавляют при 22° 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,42), затем приливают за 15 мин. при 15° еще 19 *мл* HNO_3, перемешивают 20 час. при 15° и отделяют 68,4 г 4-нитро-1-ацетнафталида (**XIII**), т. пл. 168—170°; фильтрат разбавляют водой и выделяют 24 г 2-нитро-1-ацетнафталида (**XIV**), т. пл. 108—190° (из сп.). 20 г смеси **XIII** и **XIV** в 250 *мл* горячего спирта подщелачивают конц. NaOH, нагревают (100°, 20 мин.) и через сутки отделяют 7 г 4-нитро-1-нафтиламина, т. пл. 191—193°; разбавлением фильтрата водой получают 7,64 г **XIII**. 20 г **XIV** в 60 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают Cl_2 (100°, 30 мин.), получают 11 г 4-хлор-2-нитро-1-ацетиламинонафталина (**XV**), т. пл. 219° (из лед. CH_3COOH). **XV** гидролизуют смесью разб. H_2SO_4 и спирта в 4-хлор-2-нитро-1-нафтиламин, т. пл. 201° (из бал.), который восстанавливают Zn-пылью и р-ром NH_4Cl в **IX**, т. пл. 92—93°. 39 г 1-ацетиламинонафталина (**XVI**) в 225 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают р-ром 14 *мл* Br_2 в 37 *мл* CH_3COOH, получают **47** г **4-бром-XVI**, т. пл. 190—192°. К 21 г бром-**XVI** в 300 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 60° 6 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) в 6 *мл* лед. CH_3COOH и выделяют 24 г 4-бром-2-нитро-**XVI**, т. пл. 226—230° (из сп.), который гидролизуют конц. H_2SO_4 (40—50°, 3—4 мин.) в 4-бром-2-нитро-1-нафтиламин, т. пл. 194—196° (из сп.); последний восстанавливают Zn-пылью в 200 *мл* 50%-ного спирта и 11 г насыщ. водн. р-ра NH_4Cl в X, т. пл. 100—102°. Сообщение X см. РЖХим, 1960, № 15, 61491. С. Гурвич

9Ж208. **Реакции декарбоксилирования ртутных солей органических кислот.** Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. «Докл. АН БССР», 1960, **4**, № 7, 288—290.—$Hg(OCOR)_2$ (Ia—г; здесь и далее **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, в R = *н*-C_9H_{19}, г R = $ClCH_2$) под воздействием перекисей или УФ-света в C_6H_6 или CH_3COOH распадаются при нагревании с выделением CO_2 и образованием RHgOCOR (II). В CH_3COOH выход **II** больше. Проведены следующие р-ции (перечислены R, перекись, р-ритель, т-ра р-ции в °C, продукты р-ции и их выходы в %): CH_3, $(CH_3CO)_2O_2$, CH_3COOH, 97—98, **IIa**, 95, CH_3COOCH_3, —, $HgOCOCH_3$, —; CH_3, диацетилдигидроперекись циклогексила (III), CH_3COOH, 97—98, **IIa**, 98; CH_3, III, C_6H_6, 80, **IIa**, 75; CH_3, $(C_6H_5COO)_2$ (**IV**), CH_3COOH, 97—98, **IIa**, 95, $C_6H_5HgOCOR$ (**Va**), 6, C_6H_5COOH (VI), —, C_6H_6, —, $(C_6H_5)_2$, —; CH_3, **IV**, C_6H_6, 80, **IIa**, 70, **Va**, 11, VI, —; C_2H_5, $(C_2H_5COO)_2$, C_2H_5COOH (**VII**), 97—98, IIб, 88,8, $HgOCOC_2H_5$, —, $C_2H_5COOC_2H_5$, —, $HOOCCH(CH_3)CH(CH_3)COOH$, —; C_2H_5, **IV**, **VII**, 97—98, **IIб**, 55,4, **Vб**, 16, C_6H_6, —; C_2H_5, **IV**, C_6H_6, 80, **IIб**, 38,7, **Vб**, 50, **VI**, —; C_9H_{19}, $(C_9H_{19}COO)_2$, C_6H_6, 80, **IIв**, 46,5, **Vв**, 16, $HgOCOC_9H_{19}$, 22,5, $C_9H_{19}COOH$, —, $C_9H_{19}OH$, —; C_9H_{19}, **IV**, C_6H_6, 80, **Vв**, 88,5; $ClCH_2$, $(ClCH_2COO)_2$, C_6H_6, 80, **IIг**, 0,58, **Vг**, 45, $HgOCOCH_2Cl$ (**VIII**), —, $ClCH_2COOH$ (**IX**), —, $ClCH_2CH_2Cl$, —; $ClCH_2$, **IV**, C_6H_6, 80, **Vг**, —, **VIII**, —, Hg, —, $(C_6H_5)_2$, —, VII, —, IX, —; C_6H_5, **IV**, *н*-C_8H_{18}, —, C_6H_6, —, VI, —; C_6H_5, IV, CCl_4, —, C_6H_5Cl, —, **VI**, —. При УФ-облучении в C_6H_6 из I (R = CH_3, C_2H_5) получены **IIa,б** с выходом 30—34% и HgOCOR, выход 61—70%. При облучении I (R = CH_3, C_2H_5) в соответствующих к-тах выход II 66—68%. Ф. Величко

9Ж209. **Фотореакции металлоорганических соединений ртути в растворах. XV. Фотореакции меркури-бис-*n*-бензойной кислоты и ее диметилового эфира.** Ольдекоп Ю. А., Идельчик З. Б. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2564—2567.—Фотораспад $(n\text{-}RC_6H_4)_2Hg$ (Ia, б; везде **а** R = COOH, **б** R = $COOCH_3$) в различных средах (~20°, УФ-облучение) ведет к следующим продуктам р-ции (перечислены исходное в-во, р-ритель, время освещения в часах, продукты р-ции и их выходы в %): Iб, CH_3OH, 45, Hg, 87,5, CH_2O, —, C_6H_5R, —; Iб, диоксан, 15, Hg, 94, C_6H_5R, —, $n^{25}D$ 1,5168; **Iб**, CCl_4, 164, **Iб**, 8, *n*-RC_6H_4HgCl (**IIб**), 51, т. пл. 258—259°, C_2Cl_6, —, *n*-ClC_6H_4R, —; **Iб**, $CHCl_3$, 54, Hg, 9,4, $HgCl_2$, 8, **Iб**, 28, **IIб**, 30,4, C_2Cl_6, —, RC_6H_5, —; **Ia**, CH_3OH, 270, Hg, 77, **Ia**, 15, CH_2O, —, RC_6H_5, —; **Ia**, **диоксан**, 95, Hg, 93,7, RC_6H_5, —. Сообщение XIV см. РЖХим, 1955, № 2, 2109. Ф. Величко

9Ж210. **Реакция диборана с ди-*трет*-бутилэтиленом и ди-*трет*-бутилацетиленом.** Logan Ted J., Flautt Thomas J. The reaction of diborane with di-*t*-butylethylene and di-*t*-butylacetylene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3446—3451 (англ.).—*Транс*-RCH=CHR (I; здесь и далее R = *трет*-C_4H_9) реагирует с B_2H_6 с образованием $RCH_2CH(R)BH_2$ (II), который при окислении и гидролизе превращается в $RCH_2CH(OH)R$ (III). При нагревании II в диглиме (ДГ) при 160—165° и последующих окислении и гидролизе образуется $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2CH(OH)R$ (IV), строение которого установлено на основании ИК-спектров и спектров ядерного магнитного резонанса (приведены кривые). Предположено, что при нагревании II дегидрируется с образованием 2-*трет*-бутил-4,4-диметилборациклопентана, который под действием щел. H_2O_2 превращается в **IV**. Гидроборирование RC≡CR и последующие термич. изомеризация и окисление приводят к смеси продуктов, содержащей III и, вероятно, RCH(OH)CH(OH)R (V). Гидроборированием, термич. изомеризацией и окислением из RC≡CR получен IV с выходом 20%. I получают пиролизом $RCH_2CH(R)OCOCH_3$ (см. РЖХим, 1959, № 24, 86478). В р-р 0,1 моля I в 250 *мл* эфира пропускают 2 часа диборан [из 4,82 г $NaBH_4$ в 150 *мл* ДГ и 34,2 г $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (VI)], перемешивают 1 час, током N_2 отгоняют эфир и B_2H_6, остаток (15.8 г) кристаллизуют из эфира (< 32°) и получают **II**. В аналогичном опыте с заменой эфира 136 *мл* ДГ по окончании гидроборирования последовательно прибавили по каплям 50 *мл* воды, р-р 14,4 г NaOH в 25 *мл* воды и 37,4 г 30%-ной H_2O_2, перемешивали 1 час с 275 *мл* воды и из органич. слоя выделили III, выход 82,2%, т. пл. 52,5—53°; фенилуретановое производное (ФП), т. пл. 125—126°. I гидроборируют в ДГ, как описано выше, кипятят (160—165°) 20 час., по охлаждении гидролизуют, окисляют (см. выше) и выделяют IV, выход 59,8%, т. кип. 94—97°/3 *мм*, т. пл. 40,5—42,5°; ди-ФП, т. пл. 146° (из CCl_4-петр. эф.). RC≡CR (0,1 моля) гидроборируют 6,43 г $NaBH_4$ в 200 *мл* ДГ и 45,6 г VI, гидролизуют, окисляют и получают 1,21 г III и 0,54 г V, т. пл. 113—113.5°. В другом опыте после кипячения продукта гидроборирования 20 час. в ДГ, гидролиза и окисления выделены 1.6 г III и 3.56 г IV. П. А.

9Ж211. ***Бис*-(3-метилбутил-2)-боран как избирательный реагент для направленного гидроборирования.** Brown Herbert C., Zweifel George. *Bis*-3-methyl-2-butylborane as a selective reagent for steric control of the direction of hydroboration. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3222—3223 (англ.).—При действии $[(CH_3)_2CHCH(CH_3)]_2BH$ (I) на олефин и последующем окислении образуется только один изомер спирта, наименее пространственнозатрудненный. Этим путем осуществлены превращения гексена-1 в гексанол-1 (чистота 99%), *транс*-изопропилметилэтилена в 4-метилпентанол-2 (95%), стирола и *n*-метоксистирола (II) в соответствующие первичные спирты (98—99%). При гидроборировании при 0° 2-метилбутена-2 (III) (даже при его избытке) образуется только I. К 0,33 моля III, 0,125 моля $NaBH_4$ и 80 *мл* $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$ при ~0° прибавляют за 30 мин. 0.166 моля $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, через 1 час (0°) за 5 мин. прибавляют 0,15 моля II, дают нагреться до ~20° (за ~2 часа), окисляют 50 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 50 *мл* 3 н. NaOH, извлекают эфиром 2-(*n*-анизил)-этанол, выход 80%, т. кип. 138—140°/10 *мм*, т. пл. 27—28°, чистота 98% (по данным хроматографии). П. Аронович

9Ж212. **Функциональные борорганические соединения.** Zimmer Hans, Sill Arthur D., Andrews

Edwin R. Functional organo-boron compounds. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 16, 378 (англ.).—Синтезированы борсодержащий аналог пурина (I) и пиридоборадназол (II). Конденсацией 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила с $(C_6H_5BO)_3$ (III) в кипящем толуоле с отгонкой воды получают I с выходом 90%, т. пл. 268—275° (разл.); неустойчив к действию воды, CH_3OH и CH_3CN. Аналогично из 2,3-диаминопиридина и III синтезируют II, выход 93%, т. пл. 221,5—222,5° (из толуола). Приведены данные по ИК-спектрам I—II.

П. Аронович

9Ж213. Реакции трифенилалюминия с галоидными соединениями титана в растворе фторбензола и дейтеробензола. Митрофанова Е. В., Артёмов А. Н., Петухов Г. Г. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2138—2141.—$(C_6H_5)_3Al$ (I) реагирует с $TiCl_4$ (48 час., 15°) в C_6H_5F, как и в неполярных р-рителях, без образования свободных радикалов. Р-ция I с $TiCl_4$ в дейтеробензоле сопровождается глубоким (до 98%) H—D-обменом. Так же протекает р-ция I с $TiOCl_2$ и $TiCl_3$. Во всех случаях образуется дифенил, выход до 41,5%, как продукт распада первоначально образующегося комплекса.

Ф. Величко

9Ж214. Синтез первичных γ-кремнеорганических ацетиленовых спиртов. Комаров Н. В., Шостаковский М. Ф. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1300—1302.—Описано получение $R_2R'SiC{\equiv}CCH_2OH$ (Iа—в; здесь и далее **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = R' = C_2H_5$; **в** $R = CH_3$, $R' = C_3H_5$) взаимодействием $R_2R'SiCl$ (II) с $BrMgC{\equiv}CCH_2OMgBr$ (III). Строение **Iа—в** доказано гидрированием и ацетализацией. К эфирному р-ру III (из 2 молей C_2H_5Br и 1 моля $HC{\equiv}CCH_2OH$) добавляют 2 *г* Cu_2Cl_2 и 1 моль **IIа**, через 2 часа (20°) нагревают 8 час., разлагают 150 *мл* влажного эфира и 5%-ной HCl и из эфирного р-ра после обычной обработки выделяют Iа (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}). 40,2, 61/2, 1,4523, 0,8806. Аналогично получены Iб, 44.7, 109—110/6, 1,4670, 0,8932, и **Iв**, 67.8, 131—132/2, 1,5335, 0,9996. К смеси 0,05 моля $C_4H_9OCH{=}CH_2$ и 0,05 моля **Iа** прибавляют 1 каплю конц. HCl, нагревают 2 часа при 100°, через ~12 час. смесь нейтрализуют K_2CO_3 и выделяют $CH_3CH(OC_4H_9)OCH_2C{\equiv}CSi(CH_3)_3$, 71, 95/5, 1,4378, 0,8683. Гидрированием 12,8 *г* **Iа** в автоклаве в 50 *мл* спирта над 1 *г* скелетного Ni получен $(CH_3)_3Si(CH_2)_3OH$, 90, 61—62/10, 1,4295, 0,8406.

Г. Моцарев

9Ж215. Синтезы *бис*-(диэтоксиметилсилильных)-производных 4,4'-дибромбифенила, 4-бромфенилового эфира, α,*n*-дибромтолуола и 1,6-дибромгексана. Breed L. W. Synthesis of *bis*-(diethoxymethylsilyl) derivatives of 4,4'-dibromobiphenyl, 4-bromophenyl ether, α,*p*-dibromotoluene, and 1,6-dibromohexane. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1198—1202 (англ.).—Синтезированы $[(C_2H_5O)_2(CH_3)Si]_2A$ [**Iа—г**, где **а** A = *n*-$C_6H_4C_6H_4$, **б** A = *n*-$C_6H_4OC_6H_4$, **в** A = *n*-$C_6H_4CH_2$, **г** A = $(CH_2)_6$]. В-во **Iа** получено р-цией $[BrMgC_6H_4]_2$ с $(C_2H_5O)_2(CH_3)SiCl$ (II) в тетрагидрофуране (ТГФ) наряду с *n*-$C_6H_5C_6H_4$-$(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$ (III). В-во **Iб** получено из II и [*n*-$BrC_6H_4]_2O$ (IV) в присутствии Na. **Iв** получен конденсацией II с *n*-$ClC_6H_4CH_2(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$ (V) в присутствии Na. **Iг** получен из $BrMg(CH_2)_6MgBr$ и II в эфире. Заменить в синтезе Iа Mg на Li или Na не удалось. Смешивают 0,5 моля **IV**, 2,2 моля **II**, 2,2 моля Na-проволоки в 1375 *мл* эфира без охлаждения, через 3 часа кипятят еще 20 час., выделяют **Iб** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}), 29,3, 195/0,1, 1,5013, 1,054. Аналогичным путем вместо ожидаемого $[(C_2H_5O)_2(C_6H_5)SiC_6H_4]_2O$ получен неочищ. *n*-$BrC_6H_4OC_6H_4Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$, т-ра перегонки (в бане) 325°/10^{-4} *мк*, $n^{25}D$ 1,5555, d_4^{25} 1,239. К смеси 42 *г* [*n*-$BrC_6H_4]_2$ (**VI**) и 1,06 моля Mg в 160 *мл* ТГФ добавляют по каплям за 3 часа р-р 83 *г* **VI** (всего 0,4 моля) и 0,8 моля **II** в 800 ТГФ, кипятят 12 час., добавляют 1 *л* толуола, отгоняют 1800 *мл* р-рителей и продолжают кипячение еще 16 час., получают Iа, 2[illegible] 185—187/0,4, 1,5253, 1,084 (24°), и **III**, 14, 131—132/0,[illegible] 1,5470 (26°), 1,076. Из 1 моля $Br(CH_2)_6Br$ и II получен **Iг**, 42,5, 130/0,1, 1,4252, 0,910. Из 1,86 моля Mg, 1,49 моля *n*-$ClC_6H_4CH_2Cl$ и 1,55 моля **II** в 850 *мл* эфира (3 часа) с последующим добавлением 1,3 *л* толуола получен V, 70, 118—119/5, 1,4854, 1,066. Из 0,24 моля *n*-$BrC_6H_4CH_2Cl$ и II аналогичным путем получен *n*-$BrC_6H_4CH_2(C_2H_5O)_2(CH_3)Si$, 42.4, 124—128/3, 7,5027, 1,216. Из 1,57 моля Na, 0,78 моля **II** и 0,65 моля **V** в 405 *мл* толуола при кипячении получен **Iв**, 69,5, 122—124/0,1, 1,4665 (24°), 0,99[illegible] (25°). Провести эту р-цию с Mg в ТГФ не удалось.

С. Иофф[illegible]

9Ж216. Некоторые производные трибензилсилана. Gilman Henry, Marrs Oren L. Some derivatives of tribenzylsilane. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1194—1198 (англ.).—Описан синтез $(C_6H_5CH_2)_3SiR$ [**Iа—н**; здесь и далее **а** R = *o*-$CH_3C_6H_4$, **б** R = *м*-$CH_3C_6H_4$, **в** R = *n*-$CH_3C_6H_4$, **г** R = *o*-$C_6H_5C_6H_4$, **д** R = *м*-$C_6H_5C_6H_4$, **е** R = *n*-$C_6H_5C_6H_4$, **ж** R = *o*-$C_6H_5OC_6H_4$, **з** R = *м*-$C_6H_5OC_6H_4$, **и** R = *n*-$C_6H_5OC_6H_4$, **к** R = *n*-$(CH_3)_3SiC_6H_4$, **л** R = *n*-BrC_6H_4, **м** R = *n*-$BrC_6H_4C_6H_4$, **н** R = *n*-$C_6H_5C_6H_4C_6H_4$] взаимодействием $(C_6H_5CH_2)_3SiH$ (II) с RLi (**IIIа—н**). **Iа—н** термически стабильные низкоплавкие в-ва, летучи > 440°. 0.047 моля IIIа в 40 *мл* эфира добавляют к 0,03 моля **II** в 50 *мл* эфира, кипятят 68 час., гидролизуют разб. к-той и после обычной обработки выделяют **Iа** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, для жидких в-в $n^{20}D$, d_{20}^{20}), 48, 70—7[illegible] (из петр. эф.). Аналогично получают Iб, 30,8, 187—191/0,005, 1,6163, 1,0692; **Iв**, 68, 41—43; **Iг**, 15,8, 124—1[illegible] (из петр. эф.); Iд, 8,1, 133—134 (из петр. эф.); Iе, 51,[illegible] 121—123; **Iк**, 28,3, 200—202/0,005, 1,5952, 1,0362. К эфирному р-ру 0,028 моля **II** добавляют **IIIж**, кипятят 14 час., гидролизуют разб. H_2SO_4 и выделяют Iж, 1[illegible] 81—82,5 (из петр. эф.). 0,018 моля II в 60 *мл* эфира добавляют при —15° к **IIIз** [из 0,02 моля *н*-C_4H_9Li (IV) и 0,02 моля *м*-$C_6H_5OC_6H_4Br$], нагревают до 20°, кипятят 20 час., гидролизуют насыщ. р-ром NH_4Cl и выделяют **Iз**, 68,6, 240—243/0,003, —, —. Аналогично получают **Iи**, 56,8, 105—107; **Iм**, 25,9, 114,5—115,8 (из бзл.-пентана); **Iн**, 24,6, 125—127 (из петр. эф.-толуола). Для получения Iл эфирный р-р 0,35 моля **II** добавляют к III[illegible] (из 0,35 моля *n*-$C_6H_4Br_2$ и 0,35 моля **IV** в 250 *мл* эфира от —15 до 20°, 5 час.), нагревают до 20°, кипятят 34 часа, гидролизуют разб. HCl и выделяют **Iл**, 32,8, 72—[illegible] (из петр. эф.). Побочно образуется *n*-$C_6H_4[Si(CH_2C_6H_5)_3]_2$ (**V**), 14,3, 155—157 (из бзл.-петр. эф.). Р-р *n*-$(C_6H_5CH_2)_3SiC_6H_4Li$ (**VI**) (из 5 ммолей **IV** и 5 ммолей **Iл**, 20°, 2 часа) в 50 *мл* эфира выливают в эфирный р-р CO_2, нагревают до 20°, гидролизуют, подкислением водно-щелочного слоя выделяют $(C_6H_5CH_2)_3SiC_6H_4COOH$, 36.5, 150—[illegible] (из петр. эф.). К эфирному р-ру **VI** (из 0,022 моля Iл и 0,022 моля **IV**) добавляют 0,022 моля $CH_3(C_6H_5)$(*n*-$CH_3C_6H_4$)SiH в 25 *мл* эфира, через 3 часа (20°) гидролизуют разб. к-той и выделяют $CH_3(C_6H_5)$(*n*-$CH_3C_6H_4$)[*n*-$(C_6H_5CH_2)_3SiC_6H_4$]Si, 56,1, 290—291/0,003, —, —. Эфирный р-р 7 ммолей $SiCl_4$ добавляют по каплям к 28 ммолям **VI**, через 18 час. (20°) гидролизуют разб. к-той и выделяют [*n*-$(C_6H_5CH_2)_3SiC_6H_4]_4Si$, 51, 159—[illegible] (из петр. эф.). Аналогично взаимодействием **VI** с II и $(C_6H_5)_2SiCl$ получены **V**, 15, 155—157 (из бзл.-петр. эф.) и [*n*-$(C_6H_5CH_2)_3SiC_6H_4]_2Si(C_6H_5)_2$, 43,4, 142—143,5 (из бзл.-петр. эф.).

Г. Моц[illegible]

9Ж217. Гидролиз трифенилсилилацетата. Mo[illegible]na G., Todesco P. E. Idrolisi dell'acetato di trife[illegible]

cio. «Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna», 1960, **18**, № 2, 109—111 (итал.).—Описана р-ция гидролиза $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$ (I) в водн. диоксане. При большом избытке воды гидролиз протекает, как р-ция первого порядка; р-ция необратима. Гидролиз I сильно катализируется минер. к-тами, а также солями (F^-, CH_3COO^-). При повышении т-ры на 10° скорость р-ции возрастает вдвое. Аликвотное кол-во р-ра 0.05 моля I в диоксане (5 *мл*) выливают в смесь петр. эфира и воды (50 + 50 *мл*), перемешивают и титруют 1/20 н. CH_3ONa. Обсуждается механизм р-ции. Г. Моцарев

9Ж218. Синтез кремнеорганических соединений на основе парадибромбензола. Андрианов К. А., Никитенков В. Е., Соколов Н. Н. «Изв. АН СССР, Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1224—1226.—Описаны синтезы n-$RC_6H_4Si(CH_3)_3$ [Iа—б, где а R = Br, б R = $(CH_3)_3Si$] и n-$BrC_6H_4Si(CH_3)(C_6H_5)R$ (IIа—б, где а R = Cl, б R = C_2H_5O) из n-BrC_6H_4Br (III), $(CH_3)_3SiCl$ (IV) и $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$ (V). Iа и Iб образуются одновременно в отношении 4,4 : 1 при взаимодействии Mg с III и IV. К эфирному р-ру n-BrC_6H_4MgBr (VI) (из 1 моля III) прибавляют 1 моль IV, кипятят 7 час. при 36—41° и из эфирного р-ра выделяют Iа (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}), 52, 69/1 (100/10), —, 1,5309, 1,2219, и Iб, 11,8, 194/742, 95,5—96.5 (из сп.), —, —. К эфирному р-ру VI (из 1 моля III) прибавляют 1 моль V, кипятят 6 час. при 36—41° и выделяют **IIа**, 25.8, 130—131/1, —, 1,5950, 1,3575. К 2 *г* абс. C_2H_5OH прибавляют 9,4 *г* IIа (24—26°, 45 мин.), нагревают 12 час. при 71—78° и выделяют IIб, 92, 145/1, —, 1,5706, 1,2626. Г. М.

9Ж219. Исследования в области алкоксисиланов. XV. Реакция расщепления гексаалкилдисилоксанов фенолами. Новый метод синтеза триалкилсилоксипроизводных ароматических углеводородов. Воронков М. Г., Шабарова З. И. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 6, 1955—1958.—Описан синтез $ROSi(CH_3)_3$ (Iа—д, где а R = C_6H_5, б R = 2-$CH_3C_6H_4$, в R = 3-$CH_3C_6H_4$, г R = 4-$CH_3C_6H_4$, д R = 4-ClC_6H_4), 2-HO-$C_6H_4[OSi(CH_3)_3]$ (II), *м*- и n-$C_6H_4[OSi(CH_3)_3]_2$ (III), и 1,3,5-$C_6H_3[OSi(CH_3)_3]_3$ (IV) расщеплением $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (V) действием $C_6H_{6-n}(OH)_n$ в присутствии кислых реагентов [напр., $C_6H_5SO_3H$ (VI)]. Смесь 0,4 моля V, 0,2 моля фенола и 1 *г* VI кипятят до прекращения выделения воды (3 *мл* за 20 час.) и выделяют **Iа** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С или в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 72, 178, 1,4789, 0,9261. При р-ции в присутствии 2 *г* конц. H_2SO_4 или 1 *г* безводн. $ZnCl_2$ выход Iа составляет соответственно 50 и 15%. Для очистки от фенола р-р Iа в 50 *мл* C_6H_6 обрабатывают металлич. Na (20°, 24 часа), фильтруют и перегоняют. Аналогично получают Iб, 88, 192 (77/12), 1,4830, 0.9287; Iв, 88, 113/50, 1,4791, 0,9186; Iг, 42, 59/1, 1.4790, 0,9183; Iд, 59, 214/758, 1,4930, 1.0320; II, 87, 218 (97/2), 1,4870, 0,9840; *м*-III, 59, 238/776 (116/7), 1,4743, 0,9474; n-III, 28, 246/760, т. пл. 46°, —, —; IV, 60, 144/4, 1,4679, —. Обсуждается механизм р-ции. Сообщение XIV см. РЖХим, 1960, № 5, 17917. Г. Моцарев

9Ж220. Реакции трифенилсилиллития с галоформами и с галоидными метиленами. Gilman H., Aoki D. Reactions of triphenylsilyl-lithium with haloforms and methylene halides. «Chemistry and Industry», 1960, № 37, 1165 (англ.).—При взаимодействии $(C_6H_5)_3SiLi$ (I) с CHX_3 в эфирном р-ре (—60°) образуются $[(C_6H_5)_3Si]_2$ (II) (здесь и далее в скобках выход в %) (60—65) $(C_6H_5)_3SiH$ (III) (0—6), $(C_6H_5)_3SiCH_3$ (IV) (0—3), $(C_6H_5)_3SiCH_2X$ (V) (3—10), $(C_6H_5)_3SiCHX_2$ (2—16) и $[(C_6H_5)_3Si]_2CH_2$ (VI) (0—10). Так как основной продукт II, то принимается, что первично образуются III и $(C_6H_5)_3SiX$ (VII) наряду с CX_3Li и CHX_2Li (VIII), распадающимися с отщеплением LiX. Карбен CHX присоединяется к I, образуя $(C_6H_5)_3SiCHXLi$. Последний реагирует с CH_2X_2, превращаясь в смесь IV и $(C_6H_5)_3SiCH_2X$, из которого и получается VI. При р-ции I с CH_2X_2 образуются II (45—60), IV (14—20), V (1—5) и VI (0—6). Отсутствие III указывает, что первично образуется только VII и VIII. В. Вавер

9Ж221. К вопросу о механохимической реакции кварца с органическими соединениями. Grohn Hans, Paudert Romann. Zur Frage der mechanochemischen Reaktion von Quarz mit organischen Verbindungen. «J. prakt. Chem.», 1960, **11**, № 1-2, 63—72 (нем.).—При взаимодействии кварца с CH_3Cl в вибрационной мельнице (1420 об/мин, амплитуда 1,75 *мм*) через 12 час. выделены продукты, содержащие ~1% OCH_3-групп, согласно р-ции: $\equiv Si—O—Si\equiv + CH_3Cl \rightarrow \equiv Si—O—CH_3 + + \equiv Si—Cl$. Продукты взаимодействия с $CH_2=CHCl$ через 60 час. содержали 0,43% углерода. После гидролиза продуктов р-ции кварца с CCl_4 обнаружен Cl (возможно образование связи $Si—CCl_3$). После р-ции 75 час. в мельнице кварца с $C_6H_5CH_2Cl$, *н*-C_4H_9OH, *н*-$C_5H_{11}OH$, $C_6H_5CH_2OH$ и циклогексанолом выделены продукты, содержащие ~1,77% углерода. При обработке 72 часа 100 *г* кварца с 50 *мл* $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ наступает частичное образование C—O—Si-связей (подтверждено ИК-спектрами) и частичная полимеризация. Максим. содержание углерода составляет 2,9%. Продукты р-ции заметно гидрофобны. С. Иоффе

9Ж222. Взаимодействие кремнегидридов с α- и β-хлорнафталинами и n-дихлорбензолом. Пиролиз этилхлорсиланов в присутствии хлористых арилов. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Ли Гуан-лиан, Докл. АН СССР, 1960, **132**, № 5, 1099—1102.—Конденсацией $HSi(CH_3)_nCl_{3-n}$ (I) с RCl (IIа—в; здесь и далее а R = α-$C_{10}H_7$, б R = β-$C_{10}H_7$, в R = n-ClC_6H_4) получены $R(CH_3)_nSiCl_{3-n}$ (IIIа—в); побочная р-ция: IIа—в + + I → RH + $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$. Взаимодействие I с IIа—б наступает при более низкой т-ре, чем с C_6H_5Cl, при этом основная р-ция преобладает над побочной. Взаимодействием **IIа** с $HSiCl_3$ (640°, время контакта 30 сек., IIа : I = 2 : 1) получают **IIIа** (n = 0) (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}), 60, 126—127/1, 54—55, —, — и $SiCl_4$, выход 12%. Аналогично из IIа и I (n = 1) получают IIIа (n = 1), 52, 128—129/1, —, 1,6074, 1,2832, и CH_3SiCl_3 (IV), выход 32%; из IIб и $HSiCl_3$ получают IIIб (n = 0), 51, 183—185/1, 51—52, —, —, и $SiCl_4$, выход 13%; из IIб и I (n = 1) получают IIIб (n = 1), 41, 126—128/1, 37—38, —, —, и IV, выход 33%. Метилирование IIIа—б действием CH_3MgBr ведет к α-$C_{10}H_7Si(CH_3)_3$, 80, 118—119/3, —, 1,5882, 0.9880, и β-$C_{10}H_7Si(CH_3)_3$, 78, 102—103/1, —, 1,5725, 0.9698. Взаимодействие в аналогичных условиях $HSiCl_3$ с IIв с подачей р-ра реагентов в C_6H_6 в зону р-ции (IIв : I : : C_6H_6 = 1 : 1 : 1) приводит к IIIв (n = 0), 29, 102—104/4, —, 1,5408, 1,4258, и n-$(Cl_3Si)_2C_6H_4$ (V), 4, 114—115/2, 76—77, —, —, и $SiCl_4$, выход 18%. Аналогично из I (n = 1) и IIв получают IIIв (n = 1), 20, 81—83/2, —, 1,5345, 1,2854, n-$(Cl_2CH_3Si)_2C_6H_4$ (VI), 5, 116—117/1, 56—57, —, —, и IV, выход 35%. При соотношении IIв : : I : C_6H_6 = 1 : 2 : 2 из I (n = 0) и IIв получают $C_6H_5SiCl_3$ (VII) (12%), IIIв (n = 0) (30%), V (15%) в $SiCl_4$ (14%). Из I (n = 1) и IIв в C_6H_6 (1 : 2 : 2) получают $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$ (15%), IIIв (n = 1) (19%), VI (8%) и IV (22%). Метилирование V ведет к $[n$-$(CH_3)_3Si]_2C_6H_4$, 80, 116/1, 92—93, —, —. После взаимодействия C_6H_5Cl и $C_2H_5SiHCl_2$ (VIII) (2 : 1, 560°, 40 сек.) из продуктов р-ции выделяют VIII (27%), $C_2H_5SiCl_3$ (IX) (21%), $C_6H_5SiHCl_2$ (9%), VII (12%), $C_6H_5Si(C_2H_5)Cl_2$ (X) (8%), $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (XI) (3%): при 700° (30 сек.) образуются $HSiCl_3$ (5%), $SiCl_4$ (9%), IX (15%), VII (23%), X (3%) и XI (7%). Взаимодействием IX и C_6H_5Cl (1 : 1, 620°, 30 сек.) получают IX (20%) и VII (29%); продуктами р-ции C_6H_5Cl с $(C_2H_5)_2SiCl_2$ (1 : 1, 550°, 30 сек.) являются $C_6H_5SiHCl_2$ (5%), $C_6H_5(C_2H_5)SiCl_2$ (6%) и XI (5%). Р-цией VIII с IIа (1 : 2, 560°, 30 сек.) получен α-$C_{10}H_7(C_2H_5)SiCl_2$, 21, 176—177/5, —, 1,5995, 1,2224, и IIIа (n = 1) (30%). Г. Моцарев

9Ж223. Реакции октафенилциклотетрасилана с некоторыми неорганическими галоидидами. Gilman H., Jarvie A. W. P. Reactions of octaphenylcyclotetrasilane with some inorganic halides. «Chemistry and Industry», 1960, № 30, 965 (англ.).—Изучены р-ции тетрациклич. $[(C_6H_5)_2Si]_4$ (I) с $HgCl_2$ и $SnCl_4$. К суспензии 8,1 ммоля $HgCl_2$ в 30 *мл* C_6H_6 добавляют 4,1 ммоля I, кипятят 4 часа, охлаждают и отделяют $HgCl_2$, выход 94%; упариванием фильтрата получают $Cl(C_6H_5)_2Si]_4Cl$ (II) (см. РЖХим, 1961, 1Ж235), выход 92%, т. пл. 182—183° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично I реагирует с $HgBr_2$ и HgJ_2. При взаимодействии I с $SnCl_4$ выход II 40%.

Г. Моцарев

9Ж224. Реакции *бис*-(фениламинометил)-тетраметилдисилоксана с кислотами. Андрианов К. А., Волкова Л. М. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2397—2400.—При взаимодействии $[C_6H_5NHCH_2Si(CH_3)_2]_2O$ (I) с адипиновой (II), терефталевой (III), янтарной (IV) и фумаровой (V) к-тами расщепляются Si—C- и Si—O—Si-связи без образования полиамидов. К 390 *г* $C_6H_5NH_2$ прибавляют 93 *г* $ClCH_2(CH_3)_2SiCl$ (40 мин.), нагревают 5 час. при 130—140°, охлаждают, добавляют 200 *мл* воды и 100 *г* 50%-ного водн. NaOH, нагревают 2 часа при 50° и из органич. слоя выделяют I, выход 75%, т. кип. 243—246°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5400, d_4^{20} 1,0275. Смесь 13 *г* I и 5,5 *г* II нагревают в атмосфере N_2 (250°, 5 час.) и после обычной обработки выделяют 1 *г* $[(CH_3)_2SiO]_3$ (VI), т. кип. 130—135°, т. пл. 54—57°, 1,2 *г* $[(CH_3)_2SiO]_4$ (VII), т. кип. 170—175°, $n^{20}D$ 1,3940, d_4^{20} 0,9550, и 1,2 *г* $C_6H_5NH(CH_3)\cdot HCl$ (VIII), т. пл. 121—123°. Аналогично при нагревании 26,1 *г* I и 11,1 *г* II при 250—300° (10 час.) получено 18,5 *г* продукта, состоящего из VI, VII и VIII. При нагревании 13 *г* I и 6,6 *г* III (230—250°, 4 часа) из продуктов р-ции выделены 1 *г* VI, 1 *г* VII и 2,1 *г* VIII. Аналогичные результаты получены при нагревании 3,4 *г* I с 1,18 *г* IV (180°) и 3,4 *г* I с 1,16 *г* V. Обсуждается механизм р-ции.

Г. Моцарев

9Ж225. Перфторалкильные соединения германия. Clark H. C., Willis C. J. Perfluoroalkyl compounds of germanium. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Aug., 282 (англ.).—Нагреванием 10 дней в трубке при 100—105° GeJ_2 с CF_3J получен CF_3GeJ_3, т. кип. 40—42°/10^{-3} *мм*, соломенного цвета, темнеет при хранении, не смешивается с водой. При действии водн. щелочи на холоду медленно, быстрее при нагревании, выделяется CHF_3 и отщепляется J^-. ИК-спектр сходен со спектрами CF_3-AsX_2 (X = Cl, J или H) (см. РЖХим, 1956, № 17, 54518).

С. Иоффе

9Ж226. Окись дифенилгермания. Metlesics W., Zeiss H. Diphenylgermanium oxide. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3324—3326 (англ.).—При гидролизе $(C_6H_5)_2GeBr_2$ (I), полученного кипячением $(C_6H_5)_4$-Ge с Br_2 в дибромэтане, водн. р-ром KOH образуется неочищ. $[(C_6H_5)_2GeO]_n$ (II), т. пл. 230—295°. При продолжительном перемешивании с кипящей CH_3COOH I переходит в II ($n = 4$), т. пл. 218°. При нагревании II (30 мин., 100°) с HJ (d 1,7) в запаянной ампуле образуется $(C_6H_5)_2GeJ_2$, при гидролизе водой дающий II ($n = 3$), т. кип. 300° (т-ра бани)/0,2 *мм*, т. пл. 149°. II ($n = 3$) при кипячении с CH_3COOH переходит в II ($n = 4$). При перегонке II ($n = 4$) переходит в II ($n = 3$). Кипячением с 60%-ным водн. спиртом II ($n = 3$) переведен в II с т. пл. 298°. При действии HBr на II (т. пл. 298°) и II ($n = 4$) образуется I, т. кип. 140—143°/0,2 *мм*. Сходство ИК-спектров II ($n = 3$ и 4) указывает на однотипность их строения.

Ф. Величко

9Ж227. Продукты реакции четыреххлористого циркония с фенолами и ароматическими кислотами. Sandhu Sarjit Singh, Sandhu Jagtar Singh, Sandhu Gurmit Sarjit. Reaction products of zirconium tetrachloride with phenols and aromatic acids. «Current Sci.», 1960, 29, № 6, 222—223 (англ.).—Фенол, *о*- и *м*-крезол, *о*-нитрофенол (I), резорцин, *м*- и *n*-толуиловые к-ты (II) реагируют с $ZrCl_4$ с образованием продуктов типа $(RO)_2ZrCl_2$ [в случае II $(CH_3C_6H_4COO)_2$-$ZrCl_2$]. *n*-Крезол с $ZrCl_4$ образует $(CH_3C_6H_4O)_3ZrCl$; из *n*-нитрофенола получен $(O_2NC_6H_4O)_3ZrCl$. Р-цией пирокатехина с $ZrCl_4$ получен $(OC_6H_4O)Zr(OC_6H_4OH)Cl$. С избытком *м*-II $ZrCl_4$ образует $(CH_3C_6H_4COO)_2ZrCl_2\cdot 3CH_3C_6H_4COOH$. С избытком I $ZrCl_4$ реагирует не стехиометрически.

Ф. Величко

9Ж228. Циклопентадиенилтриметилтитан. Giannini Umberto, Cesca Sebastiano. Cyclopentadienyltrimethyltitanium. Tetrahedron Letters, 1960, № 14, 19—20 (англ.).—Получен $C_5H_5Ti(CH_3)_3$ (I), не устойчивый термически. I в отличие от $(C_5H_5)_2TiR_2$ реагирует с O_2, водой, C_2H_5OH. 18,2 ммоля $C_5H_5TiCl_3$ в 100 *мл* эфира смешали при —30° с р-ром 60 ммолей CH_3Li в 80 *мл* эфира в токе N_2, через 2 часа р-ритель удалили и I возогнали при ~20°/0,5 *мм*, получили 1,1 *г* I, который быстро разлагается при т-ре > 40° и медленно при 0°, устойчив при —70° под N_2.

Н. Несмеянов

9Ж229. Получение и некоторые реакции *трис*-триметилсилилфосфина. Leffler Amos J., Teach Eugene G. Preparation and some reactions of *tris*-trimethylsilylphosphine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2710—2712 (англ.).—Реакцией $NaPH_2$ с $(CH_3)_3$-SiCl (I) получен $[(CH_3)_3Si]_3P$ (II) (РЖХим, 1960, № 15, 61504), окисленный в $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ (III). В-во II с BH_3 дает аддукт $II\cdot BH_3\cdot$ III с $CoCl_2$ образует, по-видимому, Co_3P_2. При нагревании II в присутствии катализатора $(CH_3)_3B$ выделен $(CH_3)_6Si_2$ (IV). При нагревании II с $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (V) получен продукт, по-видимому, строения $R\{Si(C_6H_5)_2P[Si(CH_3)_3]\}_2Si(C_6H_5)_2R$ (VI, R = CH_3 или OH; в результате гидролиза). К 24,8 *г* Na в дисперсном состоянии в 125 *мл* толуола добавляют 125 *мл* р-рителя типа $(CH_3OCH_2)_2$, пропускают PH_3 и добавляют по каплям 106 *г* I, после окончания выделения PH_3 осадок отделяют центрифугированием и получают II, выход 40%, т. кип. 102°/16 *мм*, d^{20} ~0,87. II на воздухе через несколько недель превращается в III, $n^{30}D$ 1,4023, d_4^{20} 0,928 (строение подтверждено ИК-спектром). При нагревании $II\cdot BH_3$ (14 час., 135°) образуется $(CH_3)_3SiH$ (VII) и жидкость, которая энергично (с выделением газов) реагирует с CH_3OH с образованием небольшого осадка $\{[(CH_3)_3Si]_2PBH_2\}_n$, т. пл. 140—205° (из CH_3OH). Смесь 3,75 ммоля II и 4,66 моля пентаборана в трубке 20 час. при 90° образует 5,66 ммоля VII и неплавкий полимер, нерастворимый в воде и спирте, стабильный на воздухе. Суспензию 2 *г* безводн. $CoCl_2$ в 50 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) обрабатывают 6 *мл* II в 50 *мл* ТГФ, черный осадок Co_3P_2 отделяют центрифугированием и промывают петр. эфиром. Смесь 3,0464 *г* II и 1,4606 *г* $(C_2H_5)_3B$ нагревают (19 час., 108°) и выделяют 1,0534 *г* смеси IV и $(C_2H_5)_3B$; нелетучий остаток обрабатывают избытком PCl_5 в трубке (10 час., 200°) и выделяют I. Смесь 12,6 *г* V и 17,6 *г* II в 50 *мл* инертного р-рителя кипятят в атмосфере N_2 12 час., затем р-ритель отгоняют, остаток нагревают 3 часа при 400° и выделяют VI, т. пл. 265—269° (из бзл.).

В. Гиляров

9Ж230. Синтез и гидролитическая стабильность некоторых кремнийсодержащих эфиров алкилфосфиновых кислот. Barnes Garrett H., Jr, David Mary P. Synthesis and hydrolytic stability of some organosilicon phosphonate esters. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1191—1194 (англ.).—Описано получение $(CH_3)_n$-$(RO)_{3-n}Si(CH_2)_mP(O)(OR)_2$ (Iа—б; везде а R = C_2H_5, б R = *н*-C_4H_9) присоединением $HP(O)(OR)_2$ (IIа—б) к $(CH_3)_n$(*н*-$C_4H_9O)_{3-n}SiCH=CH_2$ (III) и $(CH_3)_n(C_2H_5$-$O)_{3-n}SiR$ (IVа—в, где а R = $CH=CH_2$, б R = $CH_2CH=CH_2$, в R = 2-циклогексенил-3) в присутствии (*трет*-$C_4H_9O)_2$ (V). При гидролизе I конц. HCl сохраняется Si—C-связь и образуются соответствующие алкилфо-

фиповые к-ты. Смесь **III** или **IV**, **II** и **V** нагревают 16 час. до 120° [с низкокипящим **IV** р-цию ведут в запаянной ампуле; с **IVa** ($n = 0$) при 130°. с **IVв** ($n = 1$) при 150°] и выделяют **Iа—б** ($n = 0—3$, $m = 2—3$). Таким путем получены **Iб** ($n = 3$, $m = 2$) (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}), 55, 128/1, 1,4353, 0,936; **Iб** ($n = m = 2$), 59, 157/1, 1,4388, 0,954; **Iа** ($n = m = 2$), 55, 115/1, 1,4299, 0,999; **Iа** ($n = 2$, $m = 3$), 62, 120/1, 1,4320, 0,986; **Iа** ($n = 1$, $m = 2$), 48, 124/2, 1,4270, 1,019; **Iа** ($n = 0$, $m = 2$), 33, 141/2, 1,4216, 1,031. Аналогично получают $CH_3(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_2C_6H_{10}P(O)(OC_2H_5)_2$, 52, 198/2, 1,4515, 1,071. Смесь **I** и конц. HCl (10-кратный избыток) кипятят 24 часа, упаривают досуха, сухой остаток высушивают до постоянного веса при 100° и перекристаллизовывают из циклогексана. Таким путем выделяют $(CH_3)_3Si(CH_2)_2P(O)(OH)_2 \cdot H_2O$, т. пл. 147°, $[(HO)_2(O)P(CH_2)_2(CH_3)_2Si]_2O$, вязкая жидкость; $[(HO)_2(O)P(CH_2)_3(CH_3)_2Si]_2O$, вязкая жидкость; $[(HO)_2(O)P(CH_2)_2(CH_3)SiO—]_n$, $[(HO)_2(O)P(CH_2)_2SiO_{3/2}]_n$, хрупкая смола; $[(OH)_2(O)PC_6H_{10}(CH_2)_2(CH_3)SiO—]_n$, $(CH_3)_3SiCH_2P(O)(OH)_2$. 0,03 моля **Iб** ($n = m = 2$) кипятят с 0,9 н. NaOH (24 часа), подкисляют, экстрагируют бензолом в-во, которому приписывают структуру $[(н\text{-}C_4H_9O)(HO)P(O)(CH_2)_2(CH_3)_2Si]_2O$, выход 73%. Г. Моцарев

9Ж231. *Трис*-**(триорганосилил)-фосфаты.** Орлов Н. Ф., Воронков М. Г. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2223—2229.—Описаны методы получения $[R_2R'SiO]_3PO$ (**Iа—г**; здесь и далее **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$; **в** $R = R' = C_2H_5$; **г** $R = R' = C_6H_5$) взаимодействием $R_2R\,SiOH$ (**II**) с P_2O_5 или H_3PO_4, каталитич. расщеплением $[R_2R'Si]_2O$ (**III**) с помощью H_3PO_4 в присутствии H_2SO_4 или $ZnCl_2$ и взаимодействием $R_2R\,SiH$ (**IV**) с H_3PO_4 в присутствии колл. Ni. 0,02 моля P_2O_5, 0,12 моля **IIв** и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа до прекращения отделения воды и полного растворения P_2O_5 и выделяют **Iв** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 51,202—205/10 (180—181,3,5, **178—181/4**, 182/4), 1,4445, 0,9668. **Iв** образуется также при кипячении 0,12 моля **IIв**, 0,4 моля H_3PO_4 и 80 *мл* C_6H_6 (6 час.), выход 90,9%. Смесь 0,06 моля **IIг**, 0,02 моля H_3PO_4 и 100 *мл* толуола нагревают 8 час. и выделяют **Iг**, 85, —, т. пл. 244° (из бзл.), —, —. С $POCl_3$ в присутствии C_5H_5N р-ция не идет. Смесь 0,12 моля **IIIа**, 0,08 моля H_3PO_4, 100 *мл* C_6H_6 и 3 капель H_2SO_4 кипятят 8 час. и выделяют **Iа**, 25, 161—163/80 (110—112/10), 1,4075—1,4080, 0,9602. **Iа** образуется также при нагревании в аналогичных условиях 0,24 моля **IIIа**, 0.16 моля H_3PO_4, 1 *г* $ZnCl_2$ и 100 *мл* C_6H_6 (12 час.), выход **Iа** 60%. Аналогичным путем получены **Iб**, 45, 117—121/3, 1,4233, 0,9632, и **Iв**, выход 51%. 0,5 моля **IVв** и 0,5 *г* $NiCl_2$ кипятят до образования черного осадка колл. Ni, к охлажд. смеси добавляют 0,16 моля H_3PO_4, нагревают за 4 часа до 207° и выделяют **Iв**, выход 54,5%; побочно образуется **IIIв**. Обсуждается механизм получения **I**.

Г. Моцарев

9Ж232. **Дифенилалкокси- и дифенилароксифосфазосульфонарилы.** Шевченко В. И., Стратиенко В. Т. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 1958—1960.—Реакцией $R_2ClP{=}NSO_2Ar$ (**I**; везде $R = C_6H_5$) с $R'ONa$ или RONa получены $R_2(R'O)P{=}NSO_2Ar$ (**II**). К р-ру R'ONa (из 1,5 ммоля Na и 10 *мл* R'OH) приливают при перемешивании р-р 1,5 ммоля **I** в 10 *мл* C_6H_6, отгоняют р-рители, к остатку добавляют 40—50 *мл* воды и отделяют **II**. Р-р 1 ммоля **II** в 12 *мл* 0,002 н. водно-спирт. NaOH кипятят 1 час, при подкислении получают $ArSO_2NHP(O)R_2$, выходы ~100%. Далее приведены для **II** Ar, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)] при $R' = CH_3$: C_6H_5, 63,3, 109—110; *о*-$CH_3C_6H_4$, 75,1, 123—124; *п*-$CH_3C_6H_4$, 70,8, 112—113; β-$C_{10}H_7$, 68,5, 118—119; *п*-$NO_2C_6H_4$, 66,6, 170—172; при $R = C_2H_5$: C_6H_5, 71,5, 117—118; *о*-$CH_3C_6H_4$, 74,8, 122—123; *п*-$CH_3C_6H_4$, 75, 96—97; β-$C_{10}H_7$, 66,2, 104—105; *п*-$NO_2C_6H_4$, 66,2, 49—50; при $R' = C_6H_5$: C_6H_5, 84,6, 113—114; *о*-$CH_3C_6H_4$, 86, 139—140; *п*-$CH_3C_6H_4$, 85,2, 125—126; β-$C_{10}H_7$, 78,2, 130—132. В. Гиляров

9Ж233. **Дифенилхлорфосфазосульфонарилы.** Шевченко В. И., Стратиенко В. Т., Пинчук А. М. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 5, 1566—1570.—Реакцией $ArSO_2NH_2$ (**I**) с Cl_3PR_2 (**II**; здесь и далее $R = C_6H_5$) получены $R_2ClP = NSO_2Ar$ (**III**). В-во **III** ($Ar = C_6H_5$) получено также из R_2PCl и RSO_2NNaCl (этот метод менее удобен для получения **III**). Гидролизом **III** получены $ArSO_2NHP(O)R_2$ (**IV**). В-во **IV** ($Ar = C_6H_5$) (**IVa**) получено также окислением неочищ. RSO_2NHPR_2 (**V**). Смесь 0,02 моля **I** и 0,02 моля **II** нагревают до 100—105°, после прекращения вспенивания нагревают 1,5—2 часа при 125—130°, в случае Ar = *о*- и *п*-$NO_2C_6H_4$ смесь нагревают до 170—175°. Смолообразные **III** переводят в кристаллич. состояние обработкой при нагревании абс. эфиром ($Ar = C_6H_5$), этилацетатом (Ar = β-$C_{10}H_7$, *о*- и *м*-$NO_2C_6H_4$) и CCl_4. К 0,05 моля **III** приливают 120—130 *мл* 0,1 н. NaOH, нагревают до растворения, подкисляют и получают следующие **IV** [перечисляются Ar, выходы **III** и **IV** в %, т. пл. **III** и **IV** в °С (из сп.)]: C_6H_5, 90,5, 98, 109—111, 205—206; *о*-$CH_3C_6H_4$, 93, 96,2, 129—130, 183—184; *п*-$CH_3C_6H_4$, 88, 81,5, 99—101, 214—215; α-$C_{10}H_7$, 51, 97,5, 114—116, 212—213; β-$C_{10}H_7$, 90,5, 98,5, 135—138, 213,5—214; *о*-$NO_2C_6H_4$, 99,8, 93,5, 159—161, 199—200; *м*-$NO_2C_6H_4$, 87, 98,7, 118—120, 192—193; *п*-$NO_2C_6H_4$, 72,7, 98,3, 164—168, 204—206; *п*-ClC_6H_4, ~100, 96,2, смола, 220—221. К р-ру 0.02 моля R_2PCl в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,02 моля $C_6H_5SO_2NHNa$ и нагревают 20—30 мин., к полученному р-ру неочищ. **V** добавляют 30 *мл* пергидрола и взбалтывают, выход **IVa** 65—70%. К р-ру 0,02 моля неочищ. **V** приливают при размешивании р-р 0,023—0,025 моля Br_2, выход **IVa** 15—20%. В. Гиляров

9Ж234. **О действии диэтилфосфористой кислоты на парахинон и α-нафтохинон.** Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Виноградова В. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1218—1223.—Реакцией *п*-хинона (**I**) или α-нафтохинона (**II**) с $(C_2H_5O)_2P(O)H$ (**III**) получены *п*-$HOC_6H_4OP(O)(OC_2H_5)_2$ (**IV**) и соответствено эфир α-нафтогидрохинона (**V**). Строение **IV** доказано УФ-спектром и гидролизом [образуется гидрохинон (**VI**) и H_3PO_4] и превращением в моноацетат **IV**, который при омылении в разб. HCl образует **VI** и H_3PO_4. Аналогично при гидролизе **V** получен 1,4-диоксинафталин (**VII**), а ацилированием **V** получен моноацетат **V**, при гидролизе которого образуются **VII** и H_3PO_4. Р-цией **VI** с $(C_2H_5O)_2P(O)Cl$ в присутствии $(C_2H_5)_3N$ в эфирном р-ре получен **IV** (с примесью **VI**). К смеси 7 *г* **I** и 9 *г* **III** добавляют 15 капель насыщ. р-ра CH_3ONa, нагревают 3 часа при ~95°, нейтрализуют CH_3COOH и выделяют 9,3 *г* **IV**, т. кип. 171—174°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5020, d_0^{20} 1,2313. 2,3 *г* **IV** нагревают 24 часа с 25 *мл* разб. HCl (1 : 1), получают 1,2 *г* **VI**; H_3PO_4 выделяют в виде соли с $C_6H_5NHNH_2$. К 4 *г* **IV** добавляют 2,9 *г* CH_3COCl и нагревают 1 час при ~50° и 1 час при ~100°, выход моноацетата **IV** 1,5 *г*, т. кип. 113—115°/0,035 *мм*, $n^{20}D$ 1,4841, d_{20}^{20} 1,2049. К р-ру 8,7 *г* **II** и 7,5 *г* **III** в 20 *мл* диоксана добавляют 25 капель насыщ. р-ра C_2H_5ONa, нагревают 0,5 часа при 80°, по охлаждении добавляют 1 *мл* CH_3COOH и смесь выливают в воду, отделяют **V**, т. пл. 101—102° (из эф.). К 1,2 *г* **V** приливают 0,8 *г* CH_3COCl и смесь нагревают 20 мин., выход моноацетата **V** 0,9 *г*, т. кип. 199—202°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5383, d_0^{20} 1,2277. В. Гиляров

9Ж235. **Свободнорадикальное образование арилфосфиновых кислот.** Fields E. K., Rolih R. J. Free-radical phosphonation of aromatic compounds. «Chemistry and Industry», 1960, № 31, 999—1000 (англ.) —Предложен новый метод получения аромат. фосфиновых к-т. При р-ции $C_6H_5COOCH_3$ (**I**), $(C_2H_5O)_2POH$ (**II**) и (*трет*-$C_4H_9O)_2$ (**III**) получают после гидролиза HCl (к-той) *п*-$HOOCC_6H_4PO(OH)_2$ (**IV**) и *изо*-$C_4H_9PO(OH)_2$ (**V**). Предполагается, что сначала

$C_4H_9O^{\cdot}$ присоединяется к II с образованием $(C_2H_5O)_2P^{\cdot}O$ и C_4H_9OH. Из P-содержащего радикала и I образуется циклогексадиенильный радикал, который ароматизируется в результате отрыва атома H действием $C_4H_9O^{\cdot}$. V может образовываться при р-ции $(C_2H_5O)_2P^{\cdot}O$ с изобутиленом, возникшим из *трет*-C_4H_9OH. Смесь 1 моля I, 1 моля II и 0,5 моля III кипятят 24 часа, выделяют I, II, *изо*-$C_4H_9PO(OC_2H_5)_2$ (**VI**) [выход 45% (на II), т. кип. 83°/3 *мм*] и остаток, который кипячением с конц. HCl (4 часа) с последующим упариванием и экстракцией кипящим диоксаном переводят в IV, выход 30 *г*, т. пл. 377—379° (из воды). Гидролиз VI конц. HCl приводит к **V**, т. пл. 122—124°; VI получена также р-цией $(C_2H_5O)_2PONa$ с *изо*-C_4H_9Br. Т. Мелентьева

9Ж236. Новый синтез арилдихлорфосфинов. Quin Louis D., Humphrey J. Stevenson, Jr. A new synthesis of arylphosphonous dichlorides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3795—3796 (англ.).—Восстановлением $[ArP^+Cl_3]BF_4^-$ [образующегося при р-ции $ArN_2^+BF_4^-$ с PCl_3 (Doak G. O., Freedman L. D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5658)] с Mg получены $ArPCl_2^-$. В типовом опыте в атмосфере N_2 к 0,2 *л* этилацетата, 0,2 моля *n*-$CNC_6H_4N_2BF_4$ и 1,7 *г* Cu_2Br_2 добавляют 0,23 моля PCl_3, после размешивания 30 мин. смесь нагревают до 40° и после окончания бурной р-ции добавляют 0,2 моля Mg при охлаждении (40—50°), р-ритель отгоняют, остаток экстрагируют смесью C_6H_6 + + гептан (1 : 1) и из экстракта выделяют $ArPCl_2$. Приведены для $ArPCl_2$ Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: *n*-ClC_6H_4, 37 (неочищ.), 132—133/20; *n*-$CH_3C_6H_4$, 11, 109—110/11; *м*-ClC_6H_4, 33, 124—125/18; *n*-CNC_6H_4, 25, 127—128/4,5. Гидролизом $ArPCl_2$ получены ArP(OH)(O)H (приведены Ar и т. пл. в °С): *м*-ClC_6H_4, 90,5—91,5 (из CCl_4); *n*-CNC_6H_4, 166—167 (из сп.-CCl_4). В. Гиляров

9Ж237. Взаимодействие фосфористого водорода с α-окисями ацетиленового ряда. Первеев Ф. Я., Рихтер К. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 3, 784—789.—К р-ру C_2H_5MgBr (из 40 *г* C_2H_5Br) в эфире добавили 30 *г* гексина-1, смесь нагревали 1 час при 36°, обработали 35 *г* CH_3COCH_2Cl (I), снова нагревали 1 час и через 8 час. после обычной обработки получили 1-хлор-2-метилоктин-3-ол-2 (II) (здесь и далее при описании в-в приводятся выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 72, 58/1, 1,4676, 1,0019. Аналогичным образом из 88,5 *г* метилпропилацетиленилкарбинола, C_2H_5MgBr (из

CH_3 — P — P — CH_3 ; C_4H_9, C_4H_9 — **VI**

51 *мл* C_2H_5Br) и 32 *г* I получен 2,3-диметил-5-окси-1,2-эпоксиоктин-3, 50, 89/0,5, 1,4618, 0,9556. Из 40 *г* II и 26 *г* KOH в 40 *мл* эфира (6—10 час., 36°) получен 2-метил-1,2-эпоксиоктин-3 (III), 60, 48/2—3, 1,4474, 0,8777. Смесь 46 *г* III и $NaPH_2$ (из 10 *г* Na в жидком NH_3) перемешивали 80 час. (60—40°) и получили $C_4H_9C\equiv\equiv CC(CH_3)(OH)CH_2PH_2$ (IV), 73, 64—65/0,5, 1,4948, 0,9360. Аналогично из 31 *г* 2-метил-1,2-эпоксипентина-3 (46 час.) получен $CH_3C\equiv CC(CH_3)(OH)CH_2PH_2$ (V), 73, 50—51/1, 1,5063, 0,9880. В ИК-спектрах IV и V обнаружена полоса поглощения при 2270—2440 *см*$^{-1}$, характерная для P—H-связи. После дегидратации IV нагреванием с $(NH_2CH_2)_2$ при 135—140° получено в-во, по-видимому, строения (VI), 67, 188—140/1, 1,5448, 1,0010. Строение VI подтверждено данными ИК-спектра. Аналогично получен продукт дегидратации V, —, 78/0,5, 1,5832, 1,0724. Р. Стерлин

9Ж238. Затруднение, встреченное при применении йодистого метилтрифенилфосфония в реакции Виттига. Collins Carol H., Hammond George S. A difficulty encountered in the use of methyltriphenylphosphonium iodide in the Wittig reaction. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1434—1435 (англ.).—Не удалось использовать $(C_6H_5)_3CH_3PJ$ для синтеза метиленциклопентана из циклопентанона. В. Гиляров

9Ж239. Органические соединения фтора I. Фторированные ацетиленовые карбинолы. Hudlický M. Organic compounds of fluorine. I. Fluorinated acetylenic carbinols. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 4, 1199—1209 (англ.; рез. русск.).—Успех р-ции Шимана в случае исходных толуидинов в значительной мере зависит как от к-ты, в которой ведется диазотирование, так и от способа получения диазонийфторборатов. *о*-Фтортолуол (I; здесь и далее для полученных в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С или в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 74,5, 113—113,5, 1,4733, 0,9993, образуется легче всего из *о*-толуидина (254 *г*) постепенным внесением на холоду при размешивании в смесь 290 *г* конц. H_2SO_4 и 500 *мл* воды и диазотированием при 0—5° (т-ра р-ра достигает —18°); фильтрат промывают охлажд. CH_3OH и эфиром и высушивают на воздухе. Разложение сухого фторбората проводят обычным способом перегонкой с паром подщелоченной смеси. Аналогично получены *м*-фтортолуол (II), 62, 115—115,5, 1,4697, 0,9913, и *n*-фтортолуол (III), 53,3—64,4, 115—115,5, 1,4688, 0,9930. Подробно изучено окисление I—III в FC_6H_4CHO (IV). Наиболее выгодных выходов IV достигают дибромированием с последующим гидролизом, в случае III более выгодным оказалось монобромирование и последующий окислительный гидролиз, к одинаковым результатам ведет окисление CrO_2Cl_2 и р-ция Соммле. *о*-IV, 48, 173/735, 1,5220, 1,1806, получают прибавлением 182 *г* Br_2 по каплям к 110 *г* I при 105—120° при УФ-облучении, смесь нагревают 15 мин. до 150°, после охлаждения прибавляют 175 *г* $Pb(NO_3)_2$ в 1 *л* кипящей воды, нагревают 5—6 час., перегоняют с водяным паром и очищают *о*-IV через аддукт с $NaHSO_3$; кроме того, в небольшом кол-ве образуется *о*-FC_6H_4COOH. *м*-IV, 39,5, 175,5/742, 1,5188, 1,1756, синтезирован окислением 47 *г* II в 100 *мл* CCl_4 в присутствии 0,5 *мл* пинена при 44—48° р-ром 132,5 *г* $CrCl_2O_2$ в 140 *мл* CCl_4 (2,5 часа), смесь размешивали 1 час, через 24 часа выделенный *м*-IV · $2CrO_2Cl_2$ отсасывали, вносили по частям в 600 *мл* лед. воды, пропускали SO_2 до появления зеленого окрашивания, экстрагировали эфиром *м*-IV, очищали через аддукт с $NaHSO_3$. *n*-IV, 62,3, 177,5, 1,5210, 1,1752, получен из III через *n*-фтор-ω,ω-дибромтолуол. *м*-Трифторметилбензальдегид (V), 48,3, 178,5/745, 1,4644, 1,3024, получен из бензотрифторида (VI) через промежуточный *м*-бромбензотрифторид, 60, 156—157/754, 1,4723, —, превращенный в *м*-$CF_3C_6H_4MgBr$, из которого р-цией с N-метилформанилидом получен VI, 68, 103—104,5, 1,4160, —; VI выгоднее всего получать нагреванием 15 *г* бензотрихлорида и 15 *г* SbF_3 до начала р-ции. Присоединением ацетилена к IV, V и к бензальдегиду в жидком аммиаке через Li-, Na- или Ca-ацетилид получены $RC_6H_4CH(OH)C\equiv CH$ (VII). В 550 *мл* жидкого NH_3, охлаждаемого сухим льдом, вводят за 10 мин. ацетилен, затем постепенно прибавляют 3,7 *г* Li и при постоянном размешивании пропускают 1 час ацетилен, потом за 1 час прибавляют по каплям 66 *г* *м*-IV в 65 *мл* эфира при непрерывном пропускания ацетилена, остаток после испарения NH_3 разлагают водой и разб. H_2SO_4, продукты р-ции извлекают эфиром, промывают р-ром $NaHCO_3$ (9,4% *м*-FC_6H_4COOH), р-ром $NaHSO_4$ (30,4% *м*-IV) и получают VII (R = *м*-F) 61,2, 66—68/0,28, 1,5224, 1,1642. Так же получены VII (R = *о*-F), 51,5, 65,5—66,5/0,28, 1,5263, 1,1688; VII (R = *n*-F), 88,1, 68/0,18, 1,5243, 1,1633; VII (R = H), 81, 71—72/0,25, 1,5517 (с Na), —. Из V получен аналогичным способом только нечистый VII (R = *м*-CF_3), содержащий значительную примесь *м*-$CF_3C_6H_4CH_2OH$. При получении VII (R = F) лучшие выходы достигнуты при применении Li. Все IV восстановлены $NaBH_4$ в $FC_6H_4CH_2OH$ (VIII). Нагревали 0,025 моля VII с 2,1 *г* KOCN и 4,1 *г* CCl_3COOH в 25 *мл*

CCl_4 18—20 час. до 50—60°, промывают водой и р-ром $NaHCO_3$, отгоняют CCl_4 в вакууме и выделяют кристаллич. $FC_6H_4CH(C{\equiv}CH)OOCNH_2$ (IX) (из CCl_4) (даны в-во, выход в %, т. пл. в °C): *м*-IX, 27, 72—73; *о*-IX, 60, 106—107; *n*-IX, 28, 90—91; IX (H вместо F), 37,7, 89—90. При этом ввиду содержания в **VII** примесей VIII, образовавшихся в результате канниццаризации IV, получены в небольшом кол-ве $FC_6H_4CH_2OCONH_2$ (X), выделенные также из чистых **VIII.** Получены в-во, выход в %, т. пл. в °C: *о*-X, 79,1, 87—88; *м*-X, 45,5, 76—77; *n*-X, 79,2, 91—92. Из неочищ. **VII** (R = = *м*-CF_3) получен X (*м*-CF_3 вместо F), т. пл. 82—83°. Взаимодействием VII (R = *n*-F) с **фенилизоцианатом** получен *n*-$FC_6H_4CH(C{\equiv}CH)OOCNHC_6H_5$, т. пл. 98—99°. Взаимодействием VII (R = H) с фосгеном в смеси C_5H_5N + эфир и последующим насыщением NH_3 вместо ожидаемого карбамата получена смесь 1-фенил-1-хлорпропина, —, 54—60/0,29, 1,5556, —, и $OC[OC(C_6H_5)\text{-}C{\equiv}CH]_2$, т. пл. 124,5—125,5° (из сп.-эф.). IX обладают менее интенсивным снотворным действием и немного более токсичны, чем $C_6H_5CH(C{\equiv}CH)OCONH_2$.

J. Plešek

9Ж240. **Фторорганические соединения. Часть XVI. Получение и реакции этилового эфира этоксалилфторуксусной кислоты.** Shahak Israel, Bergmann Ernst D. Organic fluorine compounds. **Part XVI. The** preparation and reactions of ethyl ethoxalylfluoroacetate. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3225—3229 (англ.).— При получении $C_2H_5OOCCOCFHCOOC_2H_5$ (I) (РЖХим, 1954, № 20, 44671) конденсацией $(COOC_2H_5)_2$ (II) и $CH_2FCOOC_2H_5$ (III) в присутствии C_2H_5ONa или NaH имеет место равновесие $(C_2H_5OOCCOCFCOOC_2H_5)^-Na^+$ (IV) + $2C_2H_5OH$ ⇄ II + III + C_2H_5ONa ⇄ II + $(CHFCOOC_2H_5)^-Na^+$. В качестве побочного продукта образуется $CH_2FCOCF(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5$ (V). C-ацилированием IV получены $CFR(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5$ (VIa—г, где **а** R = $COOC_2H_5$, **б** R = C_6H_5CO, **в** R = CH_3CO, **г** R = $C_6H_5SO_2$). Гидролизом **VIб** получена $C_6H_5COCHFCOCOOH$ (VII). Алкоголяты вызывают расщепление VI. Из VIб и C_2H_5ONa получены $C_6H_5COOC_2H_5$, **II,** $CO(OC_2H_5)_2$, $C_6H_5COCHFCOOC_2H_5$ и **I.** Из **IV** и Br_2 синтезирована $CFBr(COOC_2H_5)COCOOC_2H_5$ (**VIII**), которая действием HCl превращается в CHFBrCOCOOH (IX); действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (X) на **VIII** получен этиловый эфир IX. Действием C_2H_5ONa на **VIII** получен **I.** Из VIII и $CHNa(COOC_2H_5)_2$ получены $BrCH(COOC_2H_5)_2$ (XI) и I. К взвеси 1 моля NaH в 750 *мл* эфира добавляют 1 моль II, 10 *мл* III и несколько капель абс. спирта, кипятят с прекращением выделения H_2, добавляют еще 93 *г* III, через 15 час. (~20°) охлаждают до −15° и медленно добавляют 200 *мл* 50%-ной HCl (<0°), выход I 55%, наряду с **V** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в % и т. кип. в °C/*мм*), 12—15, 175—177/1,2; р-цией с C_6H_5COCl установлено присутствие Na-производного **III.** К взвеси 24 *г* NaH в 0,3 *л* тетрагидрофурана добавляют 150 *г* II, 10 *г* III и после нагревания добавляют еще 96 *г* III, кипятят еще 2,5 часа, охлаждают до —10°, выливают в смесь 150 *мл* C_6H_6, 150 *г* льда и 110 *мл* конц. HCl и получают I, 68, 96—98/1; кроме того, получено 7 *г* **V** с т. кип. 160—165°/0,05 *мм*. Из IV и Br_2 в C_6H_6 получена VIII, 60—62, 94—96/0,5. Из 57 *г* **VIII** и 100 *мл* 20%-ной HCl (15 мин., ~20° и 3 часа, кипячение) получена IX, 65, 95—97/0,5, т. пл. 102—103° (из бзл.); из вышекипящей фракции (т. кип. 160°/1 *мм*, содержит, видимо, ангидрид бромфторщавелевоуксусной к-ты) действием CH_2N_2 выделен $CFBr(COOCH_3)COCOOCH_3$, т. кип. 90—91°/0,5 *мм*. Гидролизом 28,5 *г* **VIII,** 5 *г* $X \cdot 1{,}5H_2O$ и 1 *мл* воды при 150—160° получен этиловый эфир IX, 50, 90—92/30. Перемешивают 30 мин. 2,4 *г* NaH, 16,6 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 150 *мл* C_6H_6 при ~20° и добавляют 28,5 *г* **VIII** (< 30°), через 12 час. продукты р-ции выливают в 50 *мл* 10%-ной HCl при 0°, получают XI, 60, 78—80/0,5, и I, 70, 95/0,6. Из 104 *г* $ClCOOC_2H_5$ и **IV** (из 146 *г* **II,** 106 *г* **III** и 24 *г* NaOH в 750 *мл* C_6H_6) кипячением 3 часа получен **VIa**, 61, 135—136/1. Аналогично получены **VIб**, 45, 162—165/18; **VIв,** 48, 105—107/1; **VIг,** 57, 169—170/0,5. Кипячением 2 часа **VIб** с CH_3COOH и 48%-ной HBr выделена **VII;** *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 260—262° (разл.). Кипятят 1 час 27 *г* **V** с CH_3COOH и 10 *мл* 48%-ной HBr, разбавляют 25 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$ и экстрагируют эфиром, к водн. р-ру добавляют 150 *мл* C_3H_7OH и 12 *г* H_2SO_4, получают 8,5 *г* $CH_2FCOCOOC_3H_7$, т. кип. 78—80°/1 *мм*, и 2,5 *г* $FCH_2COCHFCOCOOC_3H_7$, т. кип. 102—103°/1 *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 17, 69618.

С. Иоффе

9Ж241. **Получение фенилового эфира трифторуксусной кислоты.** Benoiton Leo, Rydon H. N., Willett J. E. Preparation of phenyl trifluoroacetate. «Chemistry and Industry», 1960, № 33, 1060 (англ.).— Получен $CF_3COOC_6H_5$ (I) р-цией CF_3COOH (II) с $(C_6H_5O)_3P$ (III). 0,22 моля III кипятят 2,5 часа при 100° с 0,20 моля II, выход I 56%, т. кип. 145—149°, $n^{15}D$ 1,4335.

С. Иоффе

9Ж242. **Фторуглеродные производные шестифтористой серы, содержащие шесть и двенадцать атомов углерода.** Dresdner R. D., Reed T. M., III, Taylor T. E., Young J. A. Six and twelve carbon fluorocarbon derivatives of sulfur hexafluoride. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1464—1466 (англ.).—Проведено электрохим. фторирование $(C_6H_{13})_2S$ (I) и $(C_6H_5)_2S$ (II). При электролизе 2,3 моля I (4,6 *в*, ~10 *а*) 340 час. получено 411 *г* смеси с т. кип. 57,2—58°, $n^{25}D$ 1,2501, содержащей ~75% *н*-C_6F_{14} и ~20% изомеров. Из 234 *г* фракции с т. кип. 117,8—118,5° хроматографированием выделен $C_6F_{13}SF_5$ с т. кип. 118,2°, т. пл. от —31,5 до —30,5°, $n^{25}D$ 1,2829, d_4^{25} 1,8910. Выделено также ~50 *г* $(C_6F_{13})_2SF_4$ с т. пл. 71—72° и неочищ. 51 *г* $C_{12}F_{26}$ с т. кип. 85°/51 *мм*. Из 2,1 моля II (5,1 *в*, ~10 *а*) за 267 час. получено 925 *г* смеси, содержащей 375 *г* C_6F_{12} и 30 *г* $C_6F_{11}SF_5$ с т. кип. 109,5—110,5°, $n^{25}D$ 1,3041, d_4^{20} 1,9530, кроме того, получено 117 *г* $(C_6F_{11})_2$ с т. пл. 75,5—76° и $(C_6F_{11})_2SF_4$ с т. пл. 90—91°.

С. Иоффе

9Ж243. **Синтез некоторых фторированных циклобутанов и циклобутенов.** Park J. D., Holler H. V., Lacher J. R. Synthesis of several fluorinated cyclobutanes and cyclobutenes. «J. Organ. Chem.», 1960, **25,** № 6, 990—993 (англ.).—Димеризацией $CF_2{=}CRR'$ (**Ia—г,** где **а** R = R′ = F; **б** R = F, R′ = Cl; **в** R = F, R′ = Br; **г** R = R′ = Br) и присоединением I к олефинам в описанных условиях (Coffman D. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71,** 490) получены фторированные циклобутаны (**IIa—д**). Аналогичным образом из **Ia** и $C_2H_5C{\equiv}CH$ синтезирован (III). Циклоприсоединение протекает легко, только когда R и R′ в I представляют атомы галоидов. Порядок присоединения несимметричных I, по-видимому, определяется переходным бирадикальным состоянием, напр. $[CFXCF_2CF_2CFX]$, с наименьшей энергией и с почти свободным вращением вокруг простой связи в концевых положениях. Этот вывод подтверждается образованием смеси *цис*- и *транс*-II (X = F, R = R″ = F, R′ = R‴ = Cl) (1 : 1) при 130—225°. В отличие от циклобутенов в-ва типа III не изомеризуются в соответствующие бутадиены (установлено бромированием). К 75 *г* порошкообразного KOH в минер. масле (~20°) прибавляют по каплям 36 *г* **IIa,** перемешивают 5 час. при 80° и выделяют 3,3,4,4-тетрафторциклобутен (**IV**). После УФ-облучения смеси 5 *г* **IV** и 8 *г* Br_2 в запаянной трубке

```
  F2C — CFX              F2C — CF2
   |      |       II      |      |      III
 RR'C — CR"R'"          C2H5C = CH
```

Неуказанные R = H; IIa X = F, R = Br; б X = Cl; в X = Cl, R = CH = CH₂; г X = F, R = R″ = F, R′ = R‴ = Br; д X = F, R = R′ = R″ = R‴ = Br

1 день получен **IIa** ($R'' = Br$) (**IIe**). Подобно **IV** из **IIб** в присутствии *трет*-бутилпирокатехина и $(C_6H_5)_2NH$ синтезирован 2,3,3-трифторциклобутен (**V**). Бромированием **V** получен 2,3-дибром-1,1,2-трифторциклобутан (**VI**). Нагревают 10 *г* бутадиена, 23 *г* **Iб**, 0,1 *г* гидрохинона и 0,5 *мл* ингибитора (смесь лимонена и терпинолена с т. кип. 176—196°) 36 час. при 100°, 12 час. при 120°, 24 часа при 150° и 30 час. при 180° и получают **IIв**. При озонолизе **IIв** образуется α,α-дифторглутаровая к-та, т. пл. 102—103°. Бромированием **III** получен монобромзамещ. $C_6H_5BrF_4$ (**VII**) и ненасыщ. трибромид $C_6H_3BrF_4$ (**VIII**). Дебромированием **IIг** действием Zn-пыли в дибутокситетраэтиленгликоле получен гексафторциклобутен. Аналогично из **IIд** получен 1,2-дибром-IV (**IX**). Приведены полученное в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD*, d_4 (т-ра в °C): **IIa**, 12, 85,5/632, 1,3787, 1,777 (20); **IIб**, 19,5, 75/634, 1,3597, 1,347 (20); **IIв**, 78, 109/631, 1,3927, 1,244 (25); **IIг**, 25, 90—90,5/638, 1,3838 (25), —; **IIд**, 28, —, т. пл. 153—154°, —, —; **IIe**, 63, 63—64/79, 1,4220, 2,129 (20); **III**, 28, 55/100, 1,3472, 1,199 (20); **IV**, 36, 50,4—50,5/634, 1,3114, 1,358 (20); **V**, 21, 26,8/631, 1,3170, 1,190 (25); **VI**, 53, 76/59, 1,4544, 2,125 (25); **VII**, —, 73—74/50, 1,4171, 1,687 (25); **VIII**, —, 88—90/6, 1,5095 (25), —; **IX**, 24, 92—94/635, 1,4222, 2,112 (25). Не удалось получить соответствующие **II** из $CF_2{=}CHX$, где X = F, Cl или Br. Я. Комиссаров

9Ж244. Синтез и химические свойства 1,1-дифтораллена. Knoth W. H., Coffman D. D. Synthesis and chemistry of 1,1-difluoroallene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3873—3875 (англ.).—Синтезирован $CF_2{=}C{=}CH_2$ (**I**) следующим путем: из $CF_2{=}CF_2$ (**II**) и $CH_3COOCH_2CH{=}CH_2$ (**III**) получен 1-ацетоксиметил-2,2,3,3-тетрафторциклобутан (**IV**), пиролизом которого или 1-метилен-2,2,3,3-тетрафторциклобутана (**V**) получен **I**. В результате димеризации **I** образуется 1,1-дифтор-2-метилен-3-дифторметиленциклобутан (**VI**). 1,4-полимеризацией **VI** получен полимер (**VIa**),

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} F_2C-C=CH_2 \\ \ \ |\quad\ \ | \\ H_2C-C=CF_2 \end{array} & \left[\begin{array}{l} F_2C-CCH_2- \\ \ \ |\qquad \| \\ H_2C-CCF_2- \end{array}\right]_n & \begin{array}{l} \qquad F_2C-CHCN \\ \qquad\ \ |\qquad | \\ CH_2{=}C-CH_2 \end{array} \\ \textbf{VI} & \textbf{VIa} & \textbf{VII} \end{array}$$

который размягчается при ~140° и может прессоваться при этой т-ре в прозрачные гибкие пленки, устойчивые к кипящей HNO_3. **I** присоединяется к $CH_2{=}{=}CHCN$ с образованием аддукта (**VII**), гидролизом которого получена 2,2-дифтор-3-метиленциклобутанкарбоновая к-та (**VIII**). Гидролизом аддукта **I** с малеиновым ангидридом (**IX**) получена 1,1-дифтор-2-метиленциклобутандикарбоновая-3,4 к-та (**X**). Из **I** и **II** получен аддукт (**XI**) состава 2 : 1. Присоединением к **I** $(C_2H_5OOCN{=})_2$ (**XII**) получен 1-дифторметилен-2,3-дикарбэтокси-2,3-диазациклобутан (**XIII**). В-во **I** является диенофилом и образует аддукт (**XIV**) с циклопентадиеном (**XV**) состава 1 : 1. При обращении с **I** требуется предосторожность, ввиду взрывоопасности. Из 1,75 моля **III** и 0,4 моля **II** в присутствии добавки гидрохинона (**XVI**) (3 часа, 215°) получен **IV**, выход 66%, т. кип. 121—123°/164 *мм*, $n^{25}D$ 1,3690. Пропускают 0,79 моля **IV** при 832—857° и 0,7—1,3 *мм* через кварцевую трубку с кварцевой насадкой со скоростью 35 *г/час* и получают **I**, выход 31,6%, т. кип. —27°, наряду с **V**, выход 25%, и CH_3COOH, выход 88%. В этих условиях пиролизом 0,49 моля **V** получен **I** с выходом 27%. Пропусканием **I** со скоростью 1 *г/мин* через трубку из стекла пирекс при 250—295° (вспышки без взрывов) получен **VI** с выходом 30%, т. кип. 47—50°/300 *мм*, в отсутствие фентиазина быстро полимеризуется. Из 0,17 моля **I**, 0,8 моля $CH_2{=}CHCN$ и 0,5 *г* **XVI** в 40 *мл* C_6H_6 (8 час., 150°) получен **VII**, выход 43%, т. кип. 104—108°/100 *мм*, $n^{28}D$ 1,4082—1,4120. Из 0,034 моля **VII** и 8 *г* конц. HCl кипячением 3 часа получена **VIII**, выход 34%, т. кип. 90—96°/6 *мм*, т. пл. 35—40°. Нагревают 0,13 моля **I**, 0,66 моля **IX** и 0,5 *г* **XVI** в 50 *мл* C_6H_6 8 час. при 150° и получают 4,6 *г* желтого масла с т. кип. 112°/5,5 *мм*, которое нагреванием с 15 *мл* воды при 100° превращено в **X**, выход 16%, т. пл. 58—65°. 0,31 моля **XII** и 0,5 *г* **XVI** нагревают с **I** при 1,7 *ат* до 120°, вследствие экзотермич. р-ции т-ра поднимается до 192°, выход **XIII** 6,8%, т. кип. 97°/1,4 *мм*, $n^{26}D$ 1,4314. 0,4 моля **II**, 0,24 моля **I** и 0,5 *г* **XVI** нагревают 8 час. при 20° и атмосферном давлении, выход **XI** 9,2%, т. кип. 118—124°. Из 100 *г* **XV** и 23 *г* **I** (~20°) получен **XIV**, выход 90%, т. кип. 117°. С. Иоффе

9Ж245. Получение ферроцена из безводного хлористого железа и из гидрата хлористого железа в спиртовом растворе. Little William F., Koestler Robert C., Eisenthal Robert. Preparation of ferrocene from anhydrous and hydrated ferrous chloride in alcohol. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1435—1436 (англ.).—Улучшен выход ферроцена (**I**) при получении его из циклопентадиена (**II**) и C_2H_5ONa. К взвеси 1 моля $FeCl_2$ (из 108 *г* безводн. $FeCl_3$ и 30 *г* порошка Fe) в 400 *мл* тетрагидрофурана добавили под N_2 р-р $NaOC_2H_5$ (из 2,2 моля Na и 800 *мл* абс. спирта) и затем 2 моля **II**, массу перемешивали 3 часа, добавили медленно 200 *мл* воды, 0,5 *г* $NaHSO_3$, разб. HCl и затем еще 2 *л* воды, выход **I** 90%, т. пл. 174,5—175,5° (из петр. эф.-CH_2Cl_2). Из технич. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и избытка C_2H_5ONa (0,65 моля на 0,2 моля **II**) получили **I** с выходом 30%. Н. Несмеянов

9Ж246. Ферроценилметиллитий. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 5, 1105—1107.—Нагреванием ROH (везде $R = C_5H_5FeC_5H_4CH_2$) с R′OH в присутствии CH_3COOH получили ROR′. Действием Li на $ROCH_3$ в тетрагидрофуране (ТГФ) получили RLi, который при действии $FeCl_3$ дает R_2, а с $(CH_3)_3SiCl$ дает $RSi(CH_3)_3$ (**I**). Р-р 0,015 моля ROH в 90 *мл* CH_3OH и 2,7 *мл* лед. CH_3COOH нагрели 5 час., добавили 100 *мл* эфира, из р-ра выделили $ROCH_3$ с выходом 73%. Аналогично получены ROC_2H_5 и $ROCH_2C_6H_5$ с выходами 80 и 73% соответственно. К смеси 0,7 *г* Li в 8 *мл* ТГФ добавили за 45 мин. при —7° 1,15 *г* $ROCH_3$ в 7 *мл* ТГФ, через 1 час при —5° р-р RLi фильтровали, при гидролизе выделен RH с выходом 82%. К р-ру RLi (из 4,6 *г* $ROCH_3$) в ТГФ добавили за 15 мин. р-р $(CH_3)_3SiCl$ в 8 *мл* ТГФ при —5°, через 10 мин. (0°), 1 час. (~20°) и 1 час при кипении смесь вылили в 150 *мл* воды и **I** экстрагировали бензолом. **I** очищен хроматографически на Al_2O_3, выход 68,5%, т. пл. 46,5—47,5° (из CH_3OH). К р-ру RLi (из 1,4 *г* $ROCH_3$) при —30° добавили за 20 мин. р-р 1,62 *г* безводн. $FeCl_3$ в 50 *мл* эфира, выход $(C_5H_5FeC_5H_4CH_2)_2$ 40%, т. пл. 102—103° (в вакууме). Н. Н.

9Ж247. Оксиферроцены и их производные. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 1, 126—129.—В развитие исследования (см. РЖХим, 1960, № 17, 69620) изучены свойства H—A—OH (**I**; здесь и далее $A = C_5H_4FeC_5H_4$) и $A(OH)_2$ (**II**). **I** как к-та слабее фенола (*pK* **I** 10,17 ± 0,10). 0,30 *г* **I**, 1,5 *г* K_2CO_3 и 0,5 *мл* $CH_2{=}CHCH_2Br$ нагревали в 7 *мл* ацетона 2 часа, получили аллиловый эфир **I** (**III**), выход 84%, т. пл. 28—30° (из CH_3OH). **III** не вступает в перегруппировку Кляйзена, при 215—220° дает **I**. В-во **I** реагирует с $CH_2ClCOOH$ в щелочи с образованием H—A—OCH_2—COOH, т. пл. 136—137,5° (из бзл.), выход 62%. $A(OCOCH_3)_2$ (**IV**) получен двумя путями. К горячему р-ру 2 *г* Br—A—$B(OH)_2$ прилили р-р 5,4 *г* $(CH_3COO)_2$Cu (**V**), смесь нагрели до кипения и по охлаждении экстрагировали эфиром. Эфирный р-р промыли 5%-ным KOH, водой, выход **IV** 83%, т. пл. 55—56° (из гексана). Из Cl—A—$B(OH)_2$ **IV** получен с выходом 70%. К горячей взвеси 2 *г* $A[B(OH)_2]_2$ в 400 *мл* воды добавили р-р 5,8 *г* **V**. Смесь нагрели 40 мин. при 100°, выход **IV** 41%. **IV** нагрели с 10%-ным KOH 10 мин., при подкислении выпали кристаллы **II**, легко окисляющегося на воздухе. Через эфирный р-р **II** (полученного гидро-

лизом 0,8 *г* IV) пропустили ток воздуха 1,5 часа, осадок промыли эфиром, из эфирного р-ра выделили с выходом 14% димер циклопентадиенона с т. пл. 96—98° (возгонка). Дибензоат II получен по Шоттен — Бауману с выходом 68%, т. пл. 114—115° (из сп.). Аналогично получен дибензолсульфонат **II**, выход 72%, т. пл. 119,5—120,5° (из сп.). $A(OCH_3)_2$ получен из II с помощью $(CH_3O)_2SO_2$ аналогично H—A—OCH_3 (см. ссылку выше), выход 95%, т. пл. 35—36° (из гексана). К гидролизату 0,5 *г* IV в 6 *мл* 10%-ного KOH добавили р-р 1 *г* $CH_2ClCOOH$ в 10%-ном KOH, смесь нагрели 3 часа, по охлаждении выпали кристаллы $A(OCH_2$-$COOK)_2$. Выход $A(OCH_2COOH)_2$ 76%, т. пл. 168,5—169,5° (из воды).
Н. Несмеянов

9Ж248. Формилрутеноцен, полученный перегруппировкой фенилрутеноценилкарбинилазида. B u b l i t z D. E., K l e i n b e r g J., M c E w e n W. E. Ruthenocenecarboxaldehyde from the rearrangement of phenylruthenocenylcarbinyl azide. «Chemistry and Industry», 1960, № 29, 936 (англ.).—Получен RCHO (I; здесь и далее $R = C_5H_5RuC_5H_4$) перегруппировкой $RCH(N_3)C_6H_5$ **(II)**. В-во II (т. пл. 48,5—50°) синтезировано р-цией $RCH(OH)C_6H_5$ (III) (т. пл. 105,6—106,2°) с HN_3. **III** получили восстановлением $RCOC_6H_5$ **(IV)** действием $LiAlH_4$. **IV** синтезировали по Фриделю — Крафтсу, наряду с **IV** выделили немного гомоаннулярного дибензоилрутеноцена с т. пл. 141,8—142,4°. Р-р **II** в $CHCl_3$ добавили к избытку конц. H_2SO_4. После перемешивания 12 час. (~20°) смесь вылили на лед и продукты р-ции извлекли бензолом. I очистили хроматографически, т. пл. 97—98°; семикарбазон **I**, т. пл. 208—208,4°; 2,4-динитрофенилкарбазон I, т. пл. 220—222° (разл.).
Н. Несмеянов

9Ж249. Органические препараты, меченные радиоактивными изотопами. Ш и ш к о в В. П. В сб. «Методы получения и измерения радиоакт. препаратов». М., Атомиздат, 1960, 135—139.—Краткий обзор основных путей синтеза меченых соединений. Библ. 7 назв.
М. В.

9Ж250. Микросинтезы с мечеными элементами. XIV. Синтез йодистого метила-C^{14}. R o n z i o A. R. Microsyntheses with tracer elements. XIV. Synthesis of methyl-C^{14} iodide. «Microchem. J.», 1960, **4**, № 2, 163—166 (англ.).—Разработан метод синтеза $C^{14}H_3J$ при взаимодействии $C^{14}H_3OH$ с HJ в микроколичествах (~1—5 ммолей) с выходом 95—100% в спец. приборе.
Т. Шаткина

9Ж251. Синтез $CH_3C^{14}H_2Br$. W o l f f R. E. P i c h a t L. Synthèse de CH_3 CH_2 Br-^{14}C-1. «Rapp. CEA», 1958, № 812, 3 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Синтезирован $CH_3C^{14}H_2Br$ (I) действием на $CH_3C^{14}H_2OH$ (II) смеси 40%-ной HBr и конц. H_2SO_4. Синтез проводят в спец. аппарате. К 7 *мл* 40%-ной HBr при —80° прибавляют 8 *мл* конц. H_2SO_4, затем при —180° — 1,2 *мл* **II**, нагревают 1 час при 60—70° и 30 мин. при 110°, выход **I** 88%.
Т. Мелентьева

9Ж252. Синтез N-метил-C^{14}-*бис*-(2-хлорэтил)-амин-N-оксида и его выделение с мочой собаки. I s h i d a t e M o r i z o, T s u k a g o s h i S h i g e r u. The synthesis of N-methyl(^{14}C)-*bis*(2-chloroethyl)amine N-oxide and its excretion in the urine of dog. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 2, 87—89 (англ.).—Для биохим. и фармакологич. исследований синтезировали $C^{14}H_3N(O)(CH_2CH_2Cl)_2$ (I). Исходя из $C^{14}H_3J$ и $NH(CH_2CH_2OH)_2$ (II) получают $C^{14}H_3N(CH_2CH_2OH)_2$ **(III)**, который действием $SOCl_2$ переводят в $C^{14}H_3N(CH_2CH_2Cl)_2$ **(IV)**; последний окисляют H_2O_2 в **I**. Уд. активность (*a*) **I** равна 6,500 имп/мин/μмоль. I введен внутривенно собаке (5 *мг/кг*), через 4 часа определено содержание **I** в моче измерением радиоактивности. Хроматография на бумаге показала наличие в моче **I** и продукта его превращения $ClCH_2CH_2\overline{N^+(CH_3)CH_2CH_2O}Cl^-$ **(V)**. Отношение концентраций соединений **V** к **I** возрастает с течением времени. Приведена кривая изменения радиоактивности мочи со временем. 70 *мг* $C^{14}H_3J$ (активность 1 *мкюри*) разбавляют в 100 раз CH_3J, прибавляют 15,8 *г* **II**, 13,8 *г* безводн. K_2CO_3 и 250 *мл* CH_3OH, кипятят 1,5 часа, упаривают досуха, прибавляют 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$, при 0°, кипятят 1 час, получают $C^{14}H_3N(CH_2CH_2OCOCH_3)_2$, выход 60%, т. кип. 110°/3,5 *мм*; последний растворяют в конц. HCl при 0°, нагревают 1 час при 140°, упаривают, выделяют **III**, к которому добавляют 2 объема $SOCl_2$, нагревают до 80° за 15 мин., удаляют $SOCl_2$, получают хлоргидрат **IV**, выход 58%, т. пл. 108—110° (из CH_3OH), *a* 6,500 имп/мин/μмоль. Окисление II H_2O_2 и $(CH_3CO)_2O$ проводят по описанному ранее методу (Aiko J. и др., Yakugaku Zasshi, 1952, 72, 1297), получают хлоргидрат **I**, выход 84%, т. пл. 108—110° (из ацетона), *a* 6,500 имп/мин/μмоль.
Т. Мелантьева

9Ж253. Синтез радиоактивных меченых соединений. Сообщение I. Получение бензимидазола-(2-C^{14}). S c h ü t t e H o r s t R o b e r t, L i e b i s c h H a n s W e r n e r. Synthese radioaktiv markierter Verbindungen. I. Mitt. über die Darstellung von Benzimidazol-(2-^{14}C). «Chem. Techn.», 1960, **12**, № 9, 547 (нем.).—Нагревают в ампуле при 250° 5 час. 2 ммоля $HC^{14}OONa$, 2,2 ммоля *o*-фенилендиамина и 1 *мл* 5 н. HCl, р-р затем кипятят с активированным углем, нейтрализуют, выход бензимидазола-(2-C^{14}) 80—84%, т. пл. 174° (после возгонки при 160°/15 *мм*).
Т. Шаткина

9Ж254. Синтез 2-меркаптобензотиазола-S^{35}. B e n t o v M. Synthèse du mercapto-2-benzothiazole (^{35}S). «Rapp. CEA», 1958, № 831, 6 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Для изучения механизма ускорения вулканизации 2-меркаптобензотиазолом (I) синтезирован I-S^{35}, меченный в боковой цепи. При р-ции I с SO_2Cl_2 получают 2-хлорбензотиазол (II), т. кип. 129—130°, т. пл. 22°. В спец. приборе к 576 *мг* CdS^{35} [активность (*a*) 6,1 *мкюри/ммоль*] прибавляют 85 *г* сухой HPO_3, нагревают, выделяющийся H_2S^{35} пропускают в 4,2 *мл* 0,95 н. р-ра C_2H_5ONa в спирте, перемешивают 12 час., прибавляют при —80° 3,4 *мл* 20%-ного р-ра **II** в спирте, перемешивают 12 час., р-ритель удаляют, остаток многократно экстрагируют эфиром и затем извлекают 20%-ным Na_2CO_3, подкисляют 1 н. HCl, получают I-S^{35}, выход 75,5%, *a* 5,5 *мкюри/ммоль.*
Т. Мелентьева

См. также разделы *Промышленный органический синтез. Промышленный синтез красителей. Лекарственные вещества* **и рефераты:** Соединения алифатич. 9Н462, 9Н497; алициклич. 9Б492, 9Н495, 9Н496, 9М282; ароматич. 9Б64, 9Н463; гетероциклич. 9Н493

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. А. Аксанова, М. М. Ботвинник, А. Д. Кузовков, И. С. Лишанский, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

9Ж255. Терпеноидные соединения смешанного биогенетического происхождения, содержащиеся в грибах. B i r c h A. J. Terpenoid compounds of mixed biogenetic origins in fungi. «Chem. weekbl.», 1960, 56, № 44, 597—602 (англ.).—Обзор по терпеноидным соединениям, содержащимся в грибах, главным образом, по кислородсодержащим гетероциклам и алкалоидам спорыньи. Библ. 31 назв.
В. Ш.

9Ж256. Исследование в ряду терпенов. Часть VII. К вопросу о дегидратации терпинеола. V e r g h e s e J a m e s. Studies in terpenes. Part VII. A contribution to the chemistry of terpineol dehydration. «J. Indian

Chem. Soc.», 1960, 37, № 5, 260—266 (англ.).—Изучена зависимость между условиями дегидратации терпинеола (I) и кол-вом образующихся продуктов: α-терпинена (II), *dl*-лимонена (III), терпинолена (IV) и насыщ. в-в (НВ), главным образом *n*-цимена (V) и цинеолов. Анализ получающихся при дегидратации смесей проводился по следующей схеме: (а) удаление II при р-ции с малеиновым ангидридом (этот метод предпочтительнее, чем окисление смесью Бекмана); (б) удаление III с помощью $Hg(CH_3COO)_2$ и идентификация его в виде терпингидрата; (в) выделение IV в виде тетрабромида (к р-ру 1 *г* масла в 1 *мл* *н*-$C_5H_{11}OH$ и 2 *мл* эфира прибавляют Br_2 и аддукт осаждают CH_3OH); содержание IV оценивается по разности между общим содержанием ненасыщ. терпенов и суммой II + III; (г) определение суммы НВ путем обработки всей смеси 80%-ной H_2SO_4 и идентификация V окислением до терефталевой к-ты, которую превращают в диметиловый эфир или нитропроизводное. Получены следующие результаты (перечисляются кол-во исходного I в *г*, дегидратирующий агент, его кол-во в *г*, т-ра р-ции в °C, время р-ции в часах, общий выход продуктов дегидратации в % и процентное содержание II, III, IV и НВ в полученных смесях): 25, $KHSO_4$, 50, 185—190, 1, 80, 15, 63, —, 5; 40, водн. $(COOH)_2$ (1 : 2), 360, 105—110, 5, 81, 34, 20, —, 8,5; 20, водн. $(COOH)_2$ (1 : 2), 60, 105—110, 0,5, 34, 17, 43, —, 0; 30, H_2SO_4, 2 *мл* в 100 *мл* CH_3COOH и 4 *мл* воды, 95—100, 7, 11; 3, следы, 0, 48; (а) 40, J_2, несколько *мг*, —, 1,70, 44, 33, 10, 13; (б) 25, H_3BO_3, 10, —, 2, 76, 42, 29, —, 0; 19,5, γ-Al_2O_3, 15,15, 400, —, 83, 15, 9, —, 10. Методы (а) и (б) для дегидратации I применены впервые; предпочтение отдается методу (а). Обсуждается механизм дегидратации. I. Сообщение VI см. РЖХим, 1960, № 9, 34935. Э. Серебряков

9Ж257. Гидрогенолитическое расщепление ментофурана. Tagaki Waichiro, Mitsui Tetsuo. Hydrogenolytic cleavage of menthofuran. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 301—303 (англ.).—При гидрировании ментофурана (I) над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH наряду с тетрагидро-I образуется ~20% смеси ментолов. Хроматографированием 3,5-динитробензоатов этой смеси и омылением выделены (+)-неоментол (II) и (+)-неоизоментол (III). Содержание II и III в смеси изменяется в зависимости от температуры гидрирования от 1 : 2 при 20° до 1 : 1,2 при 60°, причем общее кол-во смеси ментолов не изменяется. Присутствие *n*-ментанола-9 не было обнаружено. Э. Мистрюков

9Ж258. О *n*-цимоле и его производных. Сообщение XIII. Получение α-(*n*-толил)-пропиоальдегида. Strubell W. Über *p*-Cymol und seine Derivate. XIII. Darstellung von α-(*p*-Tolyl-) propionaldehyd. «J. prakt. Chem.», 1960, 10, № 5-6, 111—112 (нем.).—При р-ции *n*-цимола (I) с CrO_2Cl_2 образуется 2-(*n*-толил)-пропаналь (II), а не куминовый альдегид, как это считалось ранее (Etard A., Ber., 1880, 13, 929). К эфирному р-ру 1 моля I при 0° и перемешивании за 3 часа прибавляют по каплям 2 моля эфирного р-ра CrO_2Cl_2 и нагревают 30 мин. при 35°. После промывания эфиром комплексное соединение разлагают при 0° водой, нейтрализуют р-ром NaOH и получают II, выход 85%, т. кип. 110—111°/15 *мм*. При проведении р-ции I с CrO_2Cl_2 в CS_2 получают смесь *n*-толуиловой к-ты и 30—35% II; *n*-толилэтилкетон в отличие от раннего сообщения (Richter V., Schüchner G., Ber., 1884, 17, 1930) выделен не был. Сообщение XII см. РЖХим, 1960, № 19, 77475. Л. Лысанчук

9Ж259. О *n*-цимоле и его производных. Сообщение XIV. Синтез бицимилена. Strubell W., Baumgärtel H. Über *p*-Cymol und seine Derivate. XIV. Über die Synthese des Bicymylens. «J. prakt. Chem.», 1960, 10, № 5-6, 113—114 (нем.).—При кипячении (1 час.) избытка ацетофенона с бромистым *n*-цимилмагнием-2 в эфире наряду с метилфенилкарбинолом с выходом 40% получен бицимилен состава $C_{20}H_{24}$, т. кип. 201—203°/12 *мм*. Обсуждается возможный механизм этой р-ции. Л. Лысанчук

9Ж260. О *n*-цимоле и его производных. Сообщение XV. Синтез 2-амино-*n*-цимола, 3-амино-*n*-цимола и бицимила. Strubell W., Baumgärtel H. Über *p*-Cymol und seine Derivate. XV. Über 2-Amino-*p*-cymol, 3-Amino-*p*-cymol und Bicymyl. «J. prakt. Chem.», 1960, 10, № 5-6, 115—116 (нем.).—Р-ция 2-бром-*n*-цимола (I) с $NaNH_2$ в присутствии Cu-производного пропионилацетона (II) приводит к разделенной фракционированием смеси *n*-цимола, I, 2-амино-*n*-цимола (III) (т. кип. 120—121°/17 *мм*), 3-амино-*n*-цимола (IV) (т. кип. 117—119°/17 *мм*) и бицимила состава $C_{20}H_{26}$ (V), т. кип. 228—230°/8 *мм*, *nD* 1,5782. Последний с выходом 30% получают также при взаимодействии I с Na в присутствии Cu-порошка. В отсутствие II при р-ции I с $NaNH_2$ образуется 40% смеси III и IV и 33% V. При увеличении конц-ии II выход смеси III и IV падает от 44% до 17%, в то время как выход V повышается от 34% до 76%. Л. Лысанчук

9Ж261. О *n*-цимоле и его производных. Сообщение XVI. Взаимодействие 2-бром-*n*-цимола с амидом лития. Strubell Wolfgang. Über *p*-Cymol und seine Derivate. XVI. Umsetzung von 2-Brom-*p*-cymol mit Lithiumamid. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 631, № 1-3, 100—102 (нем.).—При взаимодействии 2-бром-*n*-цимола (I) с NH_3 в присутствии C_6H_5Li (II) образуется смесь 2-амино- и 3-амино-*n*-цимолов (III и IV соответственно). Предложен механизм р-ции через образование арина (см. РЖХим, 1958, № 18, 60908). К р-ру $LiNH_2$, полученному пропусканием NH_3 при т-ре <30° через р-р 8,4 *г* II в 200 *мл* эфира, прибавляют 21,3 *г* I в 100 *мл* эфира, выдерживают 3 часа и 2 часа кипятят, избыток II разлагают разб. HCl и перегонкой в вакууме получают IV, выход 30%, т. кип. 107—110° (ацетат, т. пл. 112°), и III, выход 35%, т. кип. 113—115° (ацетат, т. пл. 72°). Ж. Николаева

9Ж262. Пиролиз 1,8-цинеола в присутствии никеля Ренея, из которого водород был десорбирован. Waki Takeshi. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 1, 131—133, A8 (японск.; рез. англ.).—Изучен пиролиз 1,8-цинеола (I) в присутствии скелетного Ni (приготовление см. Hauptmann H., Liebigs Ann. Chem., 1952, 576, 44), из которого H_2 был удален десорбцией нагреванием при 400°/3 *мм* в течение 2 час. Пиролиз I (270°) дает: дипентен (II), 55%, тетрабромид, т. пл. 124—125°; α-терпинен (III), 14%, аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 134—135°; терпинолен (IV), 1%; тетрабромид, т. пл. 114—115°; *n*-цимол (V), 21%, идентифицирован окислением посредством $KMnO_4$ до *n*-оксиизопропилбензойной к-ты, т. пл. 154—155°; α-терпинеол (VI), идентифицирован по R_f 23 при хроматографировании на пластинке после отделения не вошедшего в р-цию I в виде продукта присоединения к резорцину. Пиролиз при 350° привел к образованию (даны в-во, выход в мол.%): II, 14; III, 1,5; IV, 4; V, 70; *n*-ментан (VII), 6; VI не образуется. Предложен следующий ход р-ции пиролиза I: I → VI → II → IV → III → V + VI. Л. Я.

9Ж263. Замена водорода у третичного атома углерода на гидроксил действием щел. раствора перманганата калия. Eastman Richard H., Quinn Ross A. Replacement of hydrogen at a tertiary carbon atom with OH by alkaline permanganate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 16, 4249—4252 (англ.).—Некоторые третич. спирты, содержащие третичный H-атом, окисляются щел. р-ром $KMnO_4$, давая с выходом 12—60% гликоли с конфигурацией входящего гидроксила, соответствующей окисляемой связи C—H. 308 *г* α-терпинеола (I), т. пл. 34,5—36,9°, *nD* 1,4810, в 150 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni при 100° и ~150 *ат*. Фракционированием получают *транс*-дигидро-I (II) из фракции, т. кип. 136,3—137,3°/90 *мм*), т. пл. 34,5—35° (сублимат), *nD* 1,4630 (нитрит, т. пл.

51,5°/1 *мм*, *nD* 1,4491] и *цис*-дигидро-I (III) (из фракции, т. кип. 137,7—138°/90 *мм*), т. пл. 46,7—47°, *nD* 1,4664; нитрит, т. кип. 53°/1 *мм*, *nD* 1,4594. При гидрировании 77 *г* I над Pt(из PtO_2) получают 38 *г* II. К суспензии 3 *г* III в 90 *мл* воды добавляют 0,548 *г* измельченного $KMnO_4$, встряхивают смесь до растворения и оставляют на 2 дня при 20°. Постепенно, порциями в 0,5 *г* прибавляют $KMnO_4$ (до общего кол-ва 4,22 *г*). Реакционную смесь экстрагируют эфиром (из эфирного экстракта получают 1,92 *г* исходного III), а из водн. слоя после 4-х дневной непрерывной экстракции выделяют 0,47 *г* *транс*-1,8-терпина, т. пл. 157,4—157,6° и после подкисления HCl (к-той) — терпениловую к-ту. Аналогичным образом получают (указаны исходное соединение, продукт р-ции, выход в % и т. пл. в °C): II, *цис*-1,8-терпин, 12, 116—117°; 2,5-диметилгексанол-2, 2,5-диметилгександиол-2,5, 37, 89,2—90,2 (сублимат), 34—42° (гидрат); 2,4-диметилпентанол-2,2,4-диметилпентандиол-2,4, 52, —[борат, т. пл. 99,8—101,3° (из гексана)]; 1,3-диметилциклогексанол (IV) (т. кип. 75°/15 *мм*, *nD* 1,4545), *транс*-1,3-диметилциклогександиол-1,3 (V), 30, 100,4—103 (из этилацетата); 1,3-диметилциклогексанол (VI) (т. кип. 68,5—68,8°/15 *мм*, *nD* 1,4504), *цис*-1,3-диметилциклогександиол-1,3 (VII), 31, 88, 9—90 (из петр. эф.) (борат, т. пл. 93,4—95,2°). В аналогичных условиях метилфенхиловый спирт не окисляется. Строение гликолей V и VII подтверждается образованием боратов и ИК-спектрами. Из данных по окислению IV и VI делается вывод о необходимости пересмотра приписанной им ранее конфигурации (Chiurdoglu G., Bull. soc. chim. Belg., 1938, **47**, 241).

Э. Мистрюков

9Ж264. **УФ-спектры некоторых производных 2,4-пирандиона.** Chandross E. A., Yates P. The ultraviolet spectra of some 2,4-pyrandione derivatives. «Chemistry and Industry», 1960, № 6, 149—151 (англ.).—Для определения строения димеров камфокетена (I) синтезированы модельные соединения — 2,4-пирандионы и исследовались их УФ-спектры. Формилируют α,α-диметилацетоуксусный эфир этилформиатом с гидридом натрия, получают этиловый эфир γ-формил-α,α-диметилацетоуксусной к-ты, т. кип. 76—77° при 3 *мм*, который с горячей конц. H_2SO_4 дал 3,3-диметилдигидропирандион-2,4 (II), т. пл. 56—58°, λ(макс.) 250 *мμ* (ε 7400). Строение II подтверждается гидролизом водн. 5%-ным NaOH с последующим декарбоксилированием до 4-метилпентандиона-1,3. Продукту присоединения I и диметилкетена придается строение (III) [(т. пл. 89—90,5°, λ(макс.) 282 *мμ* (ε 7050)] на основании аналогичного характера ИК-спектров II и III, подтверждаемое гидролизом III HCl-к-той в CH_3COOH до α-3-изобутирил камфоры, N-(2,4-динитрофенил)пиразольное производное (ДФП), т. пл. 132,5—138,5°. Аналогичное строение (IV) придается продукту присоединения I и дифенилкетена, т. пл. 135,5—136,5°, λ(макс.) 293 *мμ* (ε 6700). При

III, VIII, IX R = CH_3; IV R = C_6H_5; VI, VII R = H; X R = $COCH_3$

гидролизе IV получают α-3-дифенилацетилкамфору, медный комплекс, т. пл. 236—237°. Ацетилируют 6-метилдигидропирандион-2,4, получают O-ацетат (V), т. пл. 46,5—47,5°, λ(макс.) 283 *мμ* (ε 6000). При р-ции хлорангидрида α-камфоркарбоновой-3 к-ты с натрийметилмалоновым эфиром с последующей обработкой продукта р-ции H_2SO_4 получают (VI), т. пл. 243,5—245,5°, λ(макс.) 311 *мμ* (ε 10300). Строение VI подтверждают деградацией до α-3-пропионилкамфоры, ДФП, т. пл. 150,5—151,5°. Из характера УФ-спектра VI предполагается, что VI в разб. спирт. р-ре существует в виде VII. При метилировании VI CH_2N_2 получают два эфира — (VIII), т. пл. 115—116°, λ(макс.) 320 *мμ* (ε 9830) и (IX), т. пл. 90—92°, λ(макс.) 256 *мμ* (ε 27300). VI — ацетату, т. пл. 100—101°, λ(макс.) 324 *мμ* (ε 10500), на основании ИК-спектра придается строение (X). Отмечается аномальное поглощение в УФ-спектре соед. II по сравнению с ожидаемым (⩽225 *мμ*), а также батохромный сдвиг, вызываемый при замене гидроксильной или метоксильной группы α-пирона на ацетоксигруппу.

Э. Мистрюков

9Ж265. **Взаимодействие норборнена с йодом и ацетатом серебра.** Krieger H. Umsetzung von Norbornen mit Jod und Silberacetat. «Suomen kem.», 1960, **33**, № 5-6, B127—B128 (нем.).—Для изучения превращений галоидкетонов и галоидгидринов ряда бицикло-[2,2,1]-гептана синтезирован *син*-7-йод-*экзо*-нор-борнеол-2 (I). К перемешиваемой смеси 36 *г* норборнена, 150 *г* CH_3COOAg и 1350 *мл* лед. CH_3COOH за 1 час при ~20° прибавляют 105 *г* J_2, затем 6 *мл* воды и нагревают 4 часа при 90—95° и после обработки и фракционированной перегонки получают ацетат нортрицикланола, выход 24%, т. кип. 71—72°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4703 (строение придано на основании ИК-спектра), и ацетат I (II), выход 42%, т. кип. 126—128°/7 *мм*, образовавшийся в результате перегруппировки Вагнера — Мейервейна. Строение II доказано дегалогенированием Zn-Cu в 80%-ном CH_3OH (~20°, 10 дней) в ацетат *экзо*-норборнеола, а также восстановлением $LiAlH_4$ в I, т. кип. 121—123°/8 *мм*, т. пл. 54,0—54,5° (из петр. эф.). При окислении I CrO_3 в CH_3COOH при ~20° образуется *син*-7-йоднорkамфора (III), разлагающаяся при перегонке; семикарбазон, т. пл. 198,5—200°. Восстановление III $LiAlH_4$ приводит к I.

Л. Лысанчук

9Ж266. **О разложении метилового эфира α-лонгифолевой кислоты реактивом Гриньяра.** Ogura Isao, «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 1, 129—130, A8, (японск.; рез. англ.).—При р-ции 2 *г* монометилового эфира α-лонгифолевой к-ты (I) с C_6H_5MgBr образуется $C_{14}H_{21}(C_6H_5)_2COOH$ (II), выход 1,8 *г*, т. пл. 156—157° (из сп.). Окисление II посредством CrO_3 привело с небольшим выходом к $C_{12}H_{21}COCOOH$ (III), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147—149° (из сп.), *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 91—93° (из сп.). При р-ции метилового эфира лонгифолевой к-ты с C_6H_5MgBr получен карбинол, т. пл. 120—121°, окисление которого CrO_3 также привело к III, одновременно получен продукт дегидратации карбинола, т. пл. 109—110°. 5 *г* α-лонгифолевой к-ты в 20 *мл* 1 н. NaOH метилируют 5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ обычным способом, получают 4,8 *г* I, т. пл. 63—64° (из сп.).

Л. Яновская

9Ж267. **Строение ятамансона.** Govindachari T. R., Pai B. R., Purushothaman K. K., Rajadurai S. Structure of jatamansone, «Chemistry and Industry», 1960, № 33, 1059—1060 (англ.).—Предложены ф-лы ятамансона (I) и ангидрида норятамансовой к-ты (II). Строение II подтверждено его спектром ядерного магнитного резонанса, а также дегидрированием II над Pd/C с образованием 1,2-диметил-4-изопропилбензола; сульфонамид, т. пл. 158°. Бромирование II и последующее дегидробромирование сопровождаются миграцией CH_3-группы и приводят к ангидриду дегидронорятамансовой к-ты (III). При окислении III посредством $KMnO_4 + NaJO_4$ получен 1-*транс*-карвоментон, чем определяется абсолютная конфигура-

ция I при $C_{(6)}$. *Транс*-сочленение колец в I принято на основании сравнения значений $[\alpha]D$ ятамансовой

к-ты (+40,0°) и норятамансовой к-ты (+49,9°), а абсолютная конфигурация при $C_{(9)}$ и $C_{(10)}$ — на основании кривой дисперсии оптич. вращения I (отрицательный Коттон-эффект). Л. Бергельсон

9Ж268. **Терпеноиды и родственные соединения. I. Компоненты коры ствола *Melia azadirachta* Linn.** Sengupta P., Choudhuri S. N., Khastgir H. N. Terpenoids and related compounds. I. Constituents of the trunk bark of melia azadirachta linn. and the structure of the ketophenol, nimbiol. «Tetrahedron», 1960, **10**, № 1-2, 45—54 (англ.).—Из коры ствола дерева *Melia azadirachta* Linn, произрастающего в Индии, выделены алифатич. спирт $C_{26}H_{54}O$ (I), сугиол (II) и нимбиол (III). Выделенный ранее из той же коры нимбостерин (Siddiqui S. и др., J. Sci. Ind. Res. India, 1949, 813, 188) оказался идентичным β-ситостерину (IV). При восстановлении по Клемменсену III переходит в дезоксонимбиол (V), ацетат которого образуется также при каталитич. гидрировании ацетата III в присутствии $HClO_4$. Дегидрирование V над Se в мягких условиях

I R = *изо*-C_3H_7, R′ = O; III R = CH_3, R′ = O; V R = CH_3, R′ = H_2

приводит к 1,1,7-триметил-6-окси-1,2,3,4-тетрагидрофенантрену (VI), тогда как в более жестких условиях образуются 1,1,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (VII), 1,7-диметил-6-оксифенантрен (VIII) и пимантрен (IX). Конфигурация III принята авторами на основании сходства кривых дисперсии оптич. вращения метиловых эфиров II и III. *Транс*-сочленение колец *A/B* в III подтверждается образованием III в качестве единственного продукта при окислении ацетата V посредством CrO_3. Метиловые эфиры II и III не конденсируются с $HCO_2C_2H_5$ или фурфуралем в щел. среде, что, вероятно, обусловлено экранированием положения 6 экваториальной CH_3-группой при $C_{(4)}$. Авторы считают, что II и III образуются из одного и того же биогенетического предшественника (X). 1 *кг* измельченной сухой коры *M. azadizachta* Linn. экстрагируют бензолом в аппарате Сокслета (30 час.), извлеченный продукт (25 *г*) растворяют в эфире, промывают 5%-ным р-ром NaOH (щел. р-р А), нейтр. фракцию (8 *г*) растворяют в петр. эфире, экстрагируют 80%-ным водн. CH_3OH, углеводородный слой упаривают, остаток (5,5 *г*) кипятят 6 час. с р-ром 5 *г* KOH в 90 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды, экстрагируют эфиром, извлеченный продукт (2,5 *г*) хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эф.-C_6H_6 (7 : 3) вымывают I, выход 0,09 *г*, т. пл. 82—83° (из циклогексана), $[\alpha]D$ +7,8°, а чистым C_6H_6 вымывают IV, выход 0,04 *г*, т. пл. 136—137° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ −38°. Экстракт А (из 3,6 *кг* коры) подкисляют разб. HCl, экстрагируют эфиром, извлеченный продукт хроматографируют на Al_2O_3, дезактивированной 10%-ной водн. CH_3COOH (12 *мл* к-ты на 400 *г* Al_2O_3). Бензолом вымывают II, выход 0,25 *г*, т. пл. 292—294° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +26° (сп.), а вымыванием смесью C_6H_6-эфир (9 : 1) выделяют III, выход 0,42 *г*, т. пл. 250—261° (из бзл. и CH_3OH), $[\alpha]D$ +32,3°. К нагретому р-ру 0,09 *г* II в 15 *мл* CH_3OH и 0,16 *мл* 10% водн. NaOH добавляют 0,04 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, встряхивают, по охлаждении выливают в воду и получают метиловый эфир II, выход 0,05 *г*, т. пл. 137—138° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +37,4°. В тех же условиях 0,5 *г* III дают 0,26 *г* метилового эфира III, т. пл. 142—143° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +43,7°, семикарбазон, т. пл. 208—210° (из CH_3OH). Смесь 0,32 *г* II, 25 *мл* ацетона, 2 *г* K_2CO_3 и 1,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ кипятят 5 час., выливают в воду и выделяют метиловый эфир II, выход 0,25 *г*. Аналогично из 0,38 *г* III получают 0,24 *г* метилового эфира III. Р-р 1,46 *г* III в 15 *мл* пиридина и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 4 часа при 100°; получают ацетат III, выход 0,75 *г*, т. пл. 100—103° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +22,6°. 1,1 *г* ацетата III гидрируют над 10%-ным Pd/C (0,5 *г*) в 20 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 0,2 *мл* $HClO_4$, при 20° до поглощения 2 молей H_2; выделяют ацетат V, выход 0,7 *г*, т. пл. 102—103° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +56,4° (хлф.). К Zn-амальгаме (из 1,8 *г* Zn) добавляют 2 *мл* конц. HCl, 2 *мл* воды и р-р 0,3 *г* III в 4 *мл* толуола и 1 *мл* спирта, кипятят 24 часа, добавляя каждый час по 0,1 *мл* конц. HCl, экстрагируют эфиром, продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$-пиридином; хроматографированием на Al_2O_3 дезактивированной 10%-ной CH_3COOH выделяют ацетат V (вымывают петр. эфиром), выход 0,08 *г*. 1,7 *г* ацетата V кипятят 4 часа с 10 *мл* 10%-ного метанольного р-ра KOH; полученный V не кристаллизуется. Смесь 0,8 *г* V и 2 *г* Se нагревают 11 час. при 300—320°, экстрагируют эфиром, продукт хроматографируют на дезактивированной Al_2O_3. Смесью петр. эф.-C_6H_6 (1 : 1) вымывают VI, выход 0,08 *г*, т. пл. 147—148° (из петр. эф.); метиловый эфир (VIa) (0,05 *г* VI, 0,4 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 0,5 *г* K_2CO_3 в 10 *мл* ацетона кипятят 5 час.), т. пл. 145—146° (из CH_3OH). 1.1 *г* V и 4 *г* Se нагревают 50 час. при 320—340°, продукт р-ции разделяют на фракцию А, нерастворимую в петр. эфире (т. пл. 155—156°, 0,25 *г*), и растворимую фракцию Б (0,7 *г*, аморфн.). Двукратным хроматографированием фракции Б на Al_2O_3 (вымывают петр. эфиром) выделяют 0,18 *г* VII, т. пл. 82—83° (из абс. сп., затем возгонка при 95°/0,2 *мм*). Фракцию А хроматографируют на дезактивированной Al_2O_3. Смесью петр. эф.-C_6H_6 вымывают 0,1 *г* VI, а чистым C_6H_6 выделяют VIII, выход 0,06 *г* (очищают вторичным хроматографированием на дезактивированной Al_2O_3), т. пл. 189—190° (из бзл.-петр. эф., затем возгонка при 170°/0,2 *мм*); метиловый эфир (получают как VIa), т. пл. 119—120° (из CH_3OH). Смесь 0.62 *г* V и 3 *г* Se нагревают 42 часа при 340—360°, кристаллизацией продукта р-ции (0,6 *г*) из петр. эфира получают VIII; из маточных р-ров хроматографированием на Al_2O_3 выделяют IX (вымывают петр. эфиром), выход 0,05 *г*, т. пл. 83—84° (из CH_3OH, затем возгонка при 100—115°/0,1 *мм*); пикрат, т. пл. 130—131°. 0,1 *г* ацетата V в 1 *мл* лед. CH_3COOH окисляют посредством 0,13 *г* CrO_3 в 0,6 *мл* 80%-ной CH_3COOH, продукт р-ции кипятят 5 час. с 5%-ным метанольным р-ром KOH и выделяют III, выход 0,05 *г*. Приведены данные по ИК-спектрам I—III, ацетатов III и V, по УФ-спектрам II, III, VII—IX, ацетатов III и V и кривые дисперсии оптич. вращения II и III. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Л. Бергельсон

9Ж269. **Новый синтез сантена. Предварительное сообщение.** Toivonen N. J., Wuolijoki Eero. Eine neue synthese des santens. (Vorläuf. Mitt.). «Suomen kem.», 1960, 33, № 5-6, B119—B120 (нем.).—Диеновая конденсация циклопентадиена с пропенилацетатом с выходом 10% приводит к ацетату 3-метилдегидронорборнеола (I, II спирт), омыление которого дает II, т-ра затвердевания 17°. При каталитич. гидрировании I образуется ацетат 3-метилнорборнеола (III спирт), омылением которого получают III с т. пл. 63°. Окисление III конц. HNO_3 при ~20° с выходом 80%

приводит к 3-метилноркамфоре (IV), взаимодействие которой с CH_3MgJ дает 2,3-диметилнорборнеол (V), т. пл. 63—65°, по-видимому, идентичный «γ-сантенолу», описанному ранее (Diels O., Alder K., Liebigs Ann. Chem., 1931, 486, 202). При дегидратации V под влиянием $KHSO_4$ получают сантен. В условиях р-ции Бертрам — Вальбаумшена V претерпевает перегруппировку Вагнера — Мейервейна, превращаясь в ацетат α-сантенола. Л. Лысанчук

9Ж270. **Терпеноиды. XXI. Структура костунолида, нового сесквитерпенового лактона из костусового масла.** Rao A. Somasekar, Kelkar G. R., Bhattacharyya S. C. Terpenoids. XXI. The structure of costunolide, a new sesquiterpene lactone from costus root oil. «Tetrahedron», 1960, 9, № 3-4, 275—283 (англ.).—Из масла, полученного путем экстракции корней *Saussurea lappa* Clarke петр. эфиром, выделен лактон $C_{15}H_{20}O_2$ (I), названный костунолидом. Масло разбавляют 4-кратным кол-вом петр. эфира, при стоянии в течение недели при 0° выкристаллизовывается I, т. пл. 106—107° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +128°. При гидрировании I в спирте при 20° и 60 *ат* на Pt-катализаторе образуется гексагидрокостунолид (II), т. кип. 135—138°/0,4 *мм*, $n^{30}D$ 1,4880, d_{30}^{30} 1,007, $[\alpha]D$ —36° (*c* 3,6; хлф.). Гидрированием I на Pd/C в спирте при 30° получен дигидрокостунолид (III), т. пл. 77—78° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +113,6 (*c* 3,0; хлф.). Озонолиз I приводит к формальдегиду, идентифицированному в виде димедонового производного, т. пл. 190—191°, в то время как при озонолизе III были получены лишь следы формальдегида. Таким образом I является моноциклич. лактоном, содержащим 3 двойные связи. Одна из них сопряжена с карбонилом γ-лактона, как это следует из сравнения УФ- и ИК-спектров I—III, причем из результатов озонолиза ясно, что именно эта семициклич. двойная связь в первую очередь подвергается гидрированию. При восстановлении I посредством $LiAlH_4$ в эфире получен диол (IV), т. кип. 160—180°/10^{-3} *мм*. Нагревание IV с Se в атмосфере N_2 при 300° в течение 48 час. привело к 1,6-диметилнафталину, т. кип. 128—135°/9 *мм*, идентифицированному в виде пикрата, т. пл. 110—111° (из сп.) и тринитробензолата, т. пл. 130—131° (из сп.). Гидрирование I в CH_3COOH при 20° на Pt-катализаторе дало насыщ. бициклич. лактон (V), вероятно идентичный «сантанолиду C», т. пл. 154—155° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +55,1° (*c* 3,5; хлф.). Дегидрирование V с Se ведет к 1-метил-7-этилнафталину, тринитробензолат, т. пл. 107—108° (из сп.). Восстановление III действием $LiAlH_4$ в эфире был получен диол (VI), $[\alpha]D$ +35,1° (хлф.). При озонолизе I, III и IV в этилацетате при 0° образуется левулиновая к-та, выделенная в виде метилового эфира, т. кип. 88—91°/15 *мм*, $n^{35}D$ 4,164, динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 140—141°. При озонолизе III, кроме того, была выделена кето-лактонокислота $C_{10}H_{14}O_5$ (VII R = H), т. кип. 150—170°/0,002 *мм*, метиловый эфир (VIII R = CH_3), т. кип. 180—185°/3 *мм*, n^{26} 1,4620, $[\alpha]D$ 0°, ДНФГ, т. пл. 94—95°. Восстановление VIII действием $LiAlH_4$ в эфире привело к выделению аморфного тетраоксисоединения (IX), которое при окислении $NaIO_4$ дало формальдегид. Все вышеприведенные данные согласуются с формулой I для костунолида. Дальнейшее подтверждение ф-лы I тем, что: 1) побочным продуктом гидрирования I на Pd/C в спирте является к-та (X R = H), метиловый эфир (XI R = CH_3), т. кип. 130°/0,6 *мм*; восстановление XI $LiAlH_4$ привело к диолу, т. кип. 135—140°/0,05 *мм*, 2) окисление VI посредством MnO_2 ведет к образованию α,β-непредельного кетона с характерным поглощением в УФ-спектре [λ(макс.) 229 *m*μ lg ε 3,2]; обе р-ции можно объяснить только предположив наличие аллильной системы. Нагревание III с CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в течение 4 час. ведет к превращению его в циклодигидрокостунолид, т. пл. 134—136° (из петр. эф.). С целью определения абс. конфигурации V и II были превращены путем восстановления $LiAlH_4$ в соответствующие диолы (XII и XIII), т. пл. 116—117° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ —6,2° (*c* 4,8; хлф.) и т. кип. 153—155°/0,4 *мм*, $[\alpha]D$ —11° (*c* 2,1; хлф.). Применив метод разности молекулярных вращений к парам соединений V—XII и II и XIII, авторы пришли к выводу, что I имеет D-конфигурацию при C_6 и *транс*-сочленение лактонного и десятичленного колец. Приведены данные по УФ-спектру I и ИК-спектрам I, II, III, V, VI, XII и XIII. Сообщение XX см. РЖХим, 1960, № 19, 78616. О. Чижов

9Ж271. **Взаимодействие *d*-сабинола с двуокисью селена. III. Строение главного продукта.** Коварж Я., Петру Ф., «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 2, 604—607 (рез. нем.).—Для аномального продукта окисления *d*-сабинола посредством SeO_2 на основании окислительной деструкции предложена формула (I). Смесь 1 *г* I с 3,6 *г* $KMnO_4$ и 2,5 *мл* 8% NaOH в 100 *мл* воды встряхивают 50 час., добавляют еще 1 *г* $KMnO_4$ и продолжают встряхивание до обесцвечивания. Смесь подкисляют H_2SO_4, извлекают эфиром, полученное упариванием эфирного р-ра масло растворяют в р-ре $NaHCO_3$, бикарбонатный р-р промывают эфиром, подкисляют HCl и снова экстрагируют эфиром, упариванием эфирной вытяжки получают 10 *мг* α-туядикарбоновой к-ты (II), т. пл. 139—140°. При озонолизе I в CH_3COOH при 20° с последующим окислением продуктов озонолиза посредством $KMnO_4$ также получена II. Озонолиз I в $CH_3COOC_2H_5$ при —20° с последующим гидрированием над Pt приводит к альдегиду $C_{20}H_{28}O_4$, т. пл. 81—81,5° (из сп.), которому авторы приписывают ф-лу (III). Окислением I посредством CrO_3 в CH_3COOH также получают III. Сообщение II см. РЖХим 1960, № 15, 61538. О. Чижов

9Ж272. **Действие N-бромсукцинимида на фриделин и родственные соединения.** Kane V. V., Stevenson R. Action of N-bromosuccinimide on friedelin and related compounds. «Chemistry and Industry», 1960, № 40, 1243—1244 (англ.).—Фриделин (I) реагирует с N-бромсукцинимидом (БС) с образованием 4α-бромфриделина (II), тогда как р-ция БС с 2α-бромфриделином (III) (продуктом бромирования I в лед. CH_3COOH) приводит

I R = R′ = H; **II** R = H, R′ = Br; **III** R = Br, R′ = H; **IV** R = Br, R′ = H, Δ^{18}; **V** R = R′ = H, Δ_{18}; **VI** R = H, R′ = Br, Δ^{18}.

к 2α-бром-Δ^{18}-фриделенону-3 (IV), т. пл. 207—208°, [α]*D* —139°. Дебромированием IV посредством Zn получают Δ^{18}-фриделенон-3 (V), т. пл. 266—269°, [α]*D* —28°. Аналогично II с БС дает 4α-бром-Δ^{18}-фриделенон-3 (VI), т. пл. 185—186°, [α]*D* +87°, переходящий при дебромировании с Zn в V. VI образуется также при действии БС на V. Восстановление V с помощью $LiAlH_4$ приводит к Δ^{18}-фриделенолу-3β, т. пл. 277—279°, [α]*D* +25°; ацетат, т. пл. 281—282°, [α]*D* +30°. При восстановлении V по Хуан — Минлону получают Δ^{18}-фриделен, т. пл. 242—244°, [α]*D* +17°. Последний при действии $C_6H_5CO_3H$ образует окись, т. пл. 260—261°, [α]*D* +34°, но не поддается гидроксилированию с OsO_4 и каталитич. гидрированию. При дегидробромировании VI действием CH_3COOAg получают несопряженный диенон, т. пл. 233—235°, [α]*D* —42,5°. Найдено, что р-ция фриделана с БС приводит к Δ^{18}-фриделену, откуда следует, что специфич. действие БС на производные I не зависит от наличия 3-кетогруппы. Л. Бергельсон

9Ж273. **Сенегенин, тетрациклический тритерпен с новой кольчатой системой.** Shamma M., Reiff L. P. Senegenin, a tetracyclic triterpene of novel nuclear structure. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1272—1273 (англ.).—Выделенный из *Polygala senega* тритерпен сенегенин (I), $C_{30}H_{44}O_8$, имеет две COOH-, 1,2-гликольную группировку и шестичленный лактонный цикл, что подтверждается данными ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-спектром для диметилового эфира диацетата I (II). I имеет устойчивую к гидрированию тризамещенную двойную связь. При окислении II надбензойной к-той образуется соединение (III), $C_{36}H_{52}O_{11}$, имеющее новую третичную OH-группу и пятичленный лактонный цикл. Таким образом двойная связь в II должна быть в β,γ или γ,δ-положении к CO-группе лактонного цикла. При восстановлении I получают гексаол (IV), $C_{30}H_{52}O_6$, который дает только пентаацетат, что подтверждает наличие третичн. OH-группы в III. Наличие 1,2-гликольной группировки в I подтверждено окислением с $Pb(OOCCH_3)_4$. I или IV поглощают 2 моля реагента, тогда как диметиловый эфир I (V) только один моль. Скорость окисления (*k* 8,92·10⁻²) указывает на *цис*-конфигурацию обеих OH-групп в I, который дает ацетонат. При окислении I происходит декарбоксилирование с образованием монокарбоновой к-ты (VI), $C_{29}H_{42}O_7 \cdot H_2O$, тогда как V дает при этом диметиловый эфир, $C_{32}H_{46}O_8 \cdot H_2O$. Таким образом I является первой тритерпеновой α,β-диоксикарбоновой к-той и должен быть тетрациклич. соединением с новой кольчатой структурой. Приведены данные спектров ЯМР для I и VI и данные по УФ-спектру для I. Г. Сегаль

9Ж274. **О тритерпенах. VI. Сапогенины *Bredemeyera floribunda* Willd.** Tschesche Rudolf, Gupta Achintya Kumar Sen. Über Triterpene, VI. Über die Sapogenine von Bredemeyera floribunda Willd. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1903—1913 (нем.).—Смесь сапонинов, выделенная из коры и корней *B. floribunda* Willd (сем. истодовых), была подвергнута гидролизу посредством разб. HCl в CH_3OH. Полученная смесь генинов разделена на кислую и нейтр. фракции. В кислой фракции посредством хроматографии на бумаге в системах изооктанол-пентанол-10%-ный водн. пирролидин-формамид (6 : 2 : 1 : 4) (система А, подвижная фаза — водная, бумага пропитана органич. слоем), изооктанол-пентанол-10%-ный водн. морфолин (5 : 5 : 7) (система В, подвижная фаза — органическая, бумага пропитана водн. слоем) и бутанол-2 н. NH_4OH (система С) показано присутствие 6 в-в, разделение которых осуществлено путем распределительной хроматографии на целлюлозе в системах В и С и адсорбционной хроматографии на силикагеле. В результате выделены бредемоловая к-та (I), $C_{30}H_{48}O_4$, т. пл. 288—292° (из бзл.-CH_3OH), [α]^{20}*D* +100,5° (*c* 1,0; пиридин), *Rf* 0,32 (А), 0,95 (В); тенуифолевая к-та (II), $C_{30}H_{46}O_8$, т. пл. 254—256° [из этилацетата (ЭА)], [α]^{20}*D* +37° (*c* 0,8; CH_3OH). *Rf* 0,42 (В), «к-та В», $C_{30}H_{46}O_7$, т. пл. 232—234° (из ЭА-циклогексана), *Rf* 0,13 (В); и глюкозид II, т. пл. 266—268° (из ЭА-CH_3OH), [α]^{20}*D* +23° (*c* 1,0; пиридин). Остальные два в-ва в чистом виде не выделены. Из нейтр. фракции хроматографированием на Al_2O_3 выделено в-во $C_{14}H_{18}O_5$, т. пл. 92—95° (из бзл.-петр. эфира), [α]*D* 0°. Из I получены: метиловый эфир (МЭ), т. пл. 254—258°; (из циклогексана), [α]^{21}*D* +98° (*c* 1,0; пиридин), диацетат, т. пл. 206—210° (из петр. эф.), [α]^{21}*D* +84,3° (*c* 0,8; пиридин) и диацетат метилового эфира (ДАМЭ), т. пл. 220—223° (из петр. эф.), [α]^{21}*D* +74° (*c* 0,5; пиридин). Авторы считают, что I относится к ряду β-амирина. МЭ I не омыляется при 7 час. кипячении с 10%-ным KOH в CH_3OH, следовательно, карбоксильная группа I является ангулярной и находится вероятно, в положении 17, что подтверждается также образованием бромлактона (III), т. пл. 280—283° (из петр. эф.-ЭА), [α]^{21}*D* +68° (*c* 0,5; пиридин), при обработке I бромом в метаноле. Двойная связь находится в положении 12, что было подтверждено получением дегидросоединения, обладающего характерным для производных β-амирина УФ-спектром, при взаимодействии ДАМЭ I с SeO_2 в CH_3COOH. Взаимодействие МЭ I с ацетоном в присутствии безводн. $CuSO_4$ ведет к ацетониду, т. пл. 233—234° (из CH_3OH). Авторы предлагают для I две альтернативные ф-лы с OH-группами в положениях 3β и 24 или 3α и 23 соответственно. Для II описаны диметиловый эфир (ДМЭ), т. пл. 130—133° (из петр. эф.), [α]^{22}*D* +32° (*c* 1,0; CH_3OH) и диацетат, т. пл. 260—265° (из бзл.-циклогексана), [α]^{20}*D* 46° (*c* 0,9; CH_3OH). Дегидрогенизация ДМЭ диацетата II посредством SeO_2 в CH_3COOH дала $\Delta^{11,13(18)}$-диен с характерным для производных β-амирина УФ-спектром, а обработка II бромом в CH_3OH дала бромлактон, т. пл. 177—184° (из ацетона-петр. эф.), [α]^{20}*D* +30° (*c* 0,5; CH_3OH). При нагревании II теряет CO_2, что авторы объясняют нахождением второй COOH-группы при $C_{(14)}$. При нагревании II в течение 2,5 часа в кипящем хинолине происходит отщепление воды и образование ангидропроизводного II, т. пл. 263—267° (из водн. CH_3OH), [α]^{22}*D* +25° (*c* 0,5; пиридин), которое не является сопряженным диеном. Показано, что описанные ранее тенуигенины А и В (Chou T. Q. и др., J. Amer. pharm. Assoc., 1947, 36, 261) на самом деле являются смесями, главным компонентом которых является II. Сообщение V см. РЖХим, 1959, № 22, 78705. О. Чижов

9Ж275. **Исследование составных частей масла рисовых отрубей. III. Строение оризанола-С. IV. Строение оризанола-С. V. Повторное исследование оризанола-В.** Studies on the constituents of ricebran oil. III. Ohta Genkichi. Structure of oryzanol-C. (1). IV. Ohta Genkichi. Structure of oryzanol-C. (2). V. Shimizu Masao, Ohta Genkichi. Reexamination of oryzanol-B. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 1, 5—9, 9—13; № 2, 108—111 (англ.).—*III.* Установлено, что выделенный из масла (М) рисовых отрубей оризанол-С (I) является эфиром феруловой к-ты (II, к-та) и 24-метиленциклоартанола (III). Согласно ИК-спектру и химич. превращениям III содержит винилиденовую группу, скелет, аналогичный циклоартенолу (IV), и отличается от циклолауденола положением двойной связи. Из р-ра 48 *кг* М в дихлорэтане обработкой 40%-ным р-ром Na_2CO_3 и экстракцией р-ром KOH выделяют 740 *г* фенольной фракции; растиранием последней с CH_3OH получают 170 *г* твердой части, которую растворяют в 500 *мл* $CHCl_3$ и добавляют 500 *г* силикагеля (100 меш). Смесь упаривают досуха, помещают на слой силикагеля (2 *кг*) и вымывают 13 *л* CH_3OH и 13 *л* смеси $CH_3OH + C_2H_5OH$ (1 : 1), при этом выделяют 34 *г* масла. Дальнейшим вымыванием последовательно 15 *л* спирта, 12 *л* смеси $C_2H_5OH + CH_3COCH_3$ (4 : 1), 12 *л* той же смеси (1 : 1) и 12 *л* ацетона, выделяют 120 *г* в-ва, которое ацетилируют [$(CH_3CO)_2O$,

ридин]. Кристаллизацией ацетатов из этилацетата выделяют: 29 *г* фракции А, т. пл. 204—212°, 32 *г* фракции Б, т. пл. 187—206° [содержит ацетат оризанола-В (V)], 30 *г* фракции В, т. пл. 175—185° [содержит ацетат оризанола-А (VI)] и 16 *г* фракции Г с т. пл. 155—170° Из фракции В после омыления выделено 10 *г* оризанола-А (VII), т. пл. 120—150° (из сп. и бзл.), $[\alpha]D$ +40°, VI, 186—187°, $[\alpha]D$ +40°. При дальнейшем хроматографировании фракции А выделяют 15 *г* ацетата **I**, т. пл. 216—218° (из этилацетата и бзл.), $[\alpha]D$ +39°, омыление которого 0,2 н. р-ром KOH в CH_3OH приводят к **I**, выход 13,5 *г*, двойная т. пл. 162—164° и 193—194°, $[\alpha]D$ +36°. При кипячении 9,8 *г* **I** с 700 *мл* 10%-ного KOH в спирте образуется 2,3 *г* **II**, т. пл. 171° (из водн. сп.),

CH_3COO ... CH_3 CH_3 — VIII, X, XI; XII

и 6 *г* **III**, т. пл. 121—122° (из сп. и CH_3OH), $[\alpha]D$ +43°, $[M]D$ +189°; ацетат **III** (VIII R = CH_3), т. пл. 116—117° (из $CHCl_3$ и CH_3OH) (ХМ), $[\alpha]D$ +54°, бензоат **III**, т. пл. 156—157° (из ХМ), $[\alpha]D$ +62°; *п*-нитробензоат **III**, т. пл. 234—235° (из ХМ). Кипячением 1,4 *г* **I** с 2,76 *г* K_2CO_3 и 1,26 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 50 *мл* ацетона получают метиловый эфир I, т. пл. 156—157° (из ХМ), $[\alpha]D$ +38,5°, который при омылении дает **III** и 3,4-диметоксикоричную к-ту, т. пл. 181—182°. От смеси 0,21 *г* **III**, 1 *мл* циклогексанона и 20 *мл* толуола отгоняют 10 *мл* р-рителя, добавляют 0,3 *г* Al (*трет*-$C_4H_9O)_3$ и кипятят 6 час. После обычной обработки выделяют кетон, выход 0,135 *г*, т. пл. 111—112° (из ХМ), $[\alpha]D$ +20°, $[M]D$ +88°; оксим, т. пл. 189—190° (из ХМ). Бромирование р-ра 0,4 *г* VIII в 10 *мл* CCl_4 с помощью 8 *мл* р-ра 16 *г* Br в CCl_4 при 0° приводит к дибромиду $C_{33}H_{54}O_2Br_2$, т. пл. 185—186° (разл.; из ХМ), $[\alpha]D$ +37°. При взаимодействии 0,5138 *г* VIII с 20 *мл* 0,171 н. р-ра $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ и последующим хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 получают 0,22 *г* эпоксиацетата, $C_{33}H_{54}O_3$, т. пл. 133—135° $[\alpha]D$ +55°. После гидрирования 0,6 *г* III в 100 *мл* CH_3COOH в присутствии Pt (из 0,15 *г* PtO_2) восстанавливается двойная связь и образуется 0,48 *г* дигидро-III (IX), $C_{31}H_{54}O$, т. пл. 135,5—136,5° (из ХМ), $[\alpha]D$ +46,5°, $[M]D$ +205°; ацетат IX, т. пл. 123—124° (из ХМ), $[\alpha]D$ +54,5°, $[M]D$ +264°.

IV. Дальнейшим подтверждением строения **III** служит: образование CH_2O и кетона (X R = O) при озонолизе VIII; восстановление X по Вольфу — Кижнеру до ацетата циклоартанола (XI, R = H_2); восстановление X в карбинол (с последующей дегидратацией продукта) и образованием ацетата IV (XII) и превращение X при окислении в 3β-окси-25,26,27-триноpциклоартановую-24 к-ту (XIII). Р-р 2,07 *г* **VIII** в 100 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при —50° двумя молями O_3, затем добавляют 20 *мл* CH_3COOH и 12 *г* порошка Zn и перемешивают смесь при ~20°; р-р фильтруют, промывают водой и при pH 6 обрабатывают 140 *мл* 1%-ного водн. р-ра димедона. Через 24 часа выделяют 0,73 *г* димедонового производного HCHO, т. пл. 185—189° (из водн. сп.). Из р-ра после упаривания и хроматографирования на Al_2O_3, дезактивированной CH_3COOH, получают 1,24 *г* X, т. пл. 121—123° (из ХМ), $[\alpha]D$ +52°; оксим, т. пл. 196—194, $[\alpha]D$ +50°. При кипячении 0,15 *г* **X** с 50 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH образуется кетоспирт, выход 0,09 *г*, т. пл. 92—94° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +44,5. От смеси 0,26 *г* X с 0,3 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 40 *мл* $(CH_2OH)_2$ отгоняют р-ритель до т-ры 190°, добавляют 1,3 *г* KOH, кипятят смесь 14 час. Смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром и полученный продукт ацетилируют с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. После хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 0,16 *г* **XI**, т. пл. 132—133°, $[\alpha]D$ +59,5°. Гидролиз **XI** 3%-ным р-ром KOH в CH_3OH приводит к циклоартанолу (**XIV**), т. пл. 100° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +46°. Смесь 0,72 *г* X и 0,2 *г* $NaBH_4$ в 90 *мл* CH_3OH выдерживают 3 часа при ~20°, обычным путем получают 0,57 *г* ацетата гликоля, т. пл 128—132°, $[\alpha]D$ +27°. Смесь 0,24 *г* последнего, 4 *мл* пиридина и 0,8 *мл* $POCl_3$ нагревают 1 час при 100°, выливают смесь в 30 *мл* ледяной воды и экстрагируют эфиром. С помощью хроматографии на Al_2O_3 выделяют **XII**, т. пл. 121,5—123° (из ХМ), $[\alpha]D$ +55°. Смесь 0,45 *г* X, 10 *мг* *п*-толуолсульфоновой к-ты и 15 *мл* 5%-ной CH_3CO_3H нагревают 8 час. при 40—50°, экстрагируют смесь эфиром и после удаления р-рителя кипятят 2 часа, остаток с 20 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH. После обычной обработки получают 0,36 *г* **XIII**, т. пл. 220—222° (из ацетона), $[\alpha]D$ +49°. Взаимодействием **XIII** с CH_2N_2 получают метиловый эфир **XIII** (**XV**), т. пл. 131—132° (из ХМ), $[\alpha]D$ +42°, а при ацетилировании **XV** получают метиловый эфир 3-β-ацетокси-25,26,27-тринорциклоартановой к-ты (**XVI** к-та), т. пл. 121,5—122,5° (из ХМ), $[\alpha]D$ +54°. Гидрированием 0,65 *г* **XII** в 100 *мл* CH_3COOH над Pt получают 0,58 *г* **XI**, т. пл. 132—133° (из ХМ), $[\alpha]D$ +57°, $[M]D$ +268°. Гидролиз последнего приводит к **XIV**, т. пл. 100—107° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +45,5, $[M]D$ +195°. Озонолиз 0,5 *г* **XII** приводит к 0,35 *г* ацетата **XIII**, т. пл. 217—219° [из $(CH_3)_2CO$], $[\alpha]D$ +59°.

V. Сравнением производных и разложением оризанола-В показано, что он является смесью VII и I. Для доказательства составлена искусственная смесь **I** и **VII**, т. пл. 199—204° [из $(CH_3)_2CO$] и смеси соответствующих спиртов, т. пл. 113—115°, ацетатов, т. пл. 107—110°, $[\alpha]D$ +57°, бензоатов, т. пл. 117—119° и *п*-нитробензоатов, т. пл. 225—227°. Деацетилированием **V** и последующим омылением выделяют продукт (**XVII**), т. пл. 113—115° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +50°, бензоат, т. пл. 116—117°, ацетат, т. пл. 108—110°, $[\alpha]D$ +58°, идентичен со смесью **VIII** и **XII**; *п*-нитробензоат **XVII**, т. пл. 226—227°. Озонолизом ацетата **XVII** при ~20° получают CH_2O, а озонирование ацетата **XVII** при —60° с последующим восстановлением полученных продуктов Zn в CH_3COOH и окислением с помощью CrO_3 в CH_3COOH приводит к **XVI** и **X**; оксим, т. пл. 192—194° (из эф. и петр. эф.), который не изменяется под действием CrO_3 при ~20°. Из продуктов озонолиза выделено также немного **XI**, гидролизом которого получают **XIV**. Сообщение II см. РЖХим, 1958, № 22, 75336. Г. М.

9Ж276. Синтез 2-этиленкеталя *анти-транс*-Δ^{10}-додекагидрофенантрентриона-2,5,8. Пивницкий К. К., Торгов И. В. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 10, 1902.—Взаимодействием 3-винил-Δ^2-циклогексенона-1 с метилэтилдиоксоланом получают этиленкеталь 3-винил-Δ^3-циклогексенона-1, выход 53%, т. кип. 69—71°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5162, который при диеновом синтезе с хиноном дает 7-этиленкеталь *син-цис*-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидрофенантрентриона-1,4,7 (I), выход 87%, т. пл. 165—166°. Строение I подтверждено превращением его в фенантрол-2. Гидрированием I получают 7-этиленкеталь *син-цис*-$\Delta^{9(14)}$-додекагидрофенантренатриона-1,4,7 (II), выход 80%, т. пл. 155,5—157°, который при действии щел. Al_2O_3 изомеризуется в *анти-транс*-изомер II, выход 88%, т. пл. 154,5—155°. Г. Сегаль

9Ж277. Реакция *п*-толуолсульфоната холестерина с диметилсульфидом и метантиолом. Blau N. F., Stuckwisch C. G. The reaction of cholesteryl *p*-toluenesulfonate with dimethyl sulfide and methanethiol. «J. Organ. Chem.». 1960, **25**, № 9, 1611—1614 (англ.).—Реакции *п*-толуолсульфоната холестерина (I) с $(CH_3)_2S$ и с CH_3SH приводят соответственно к *п*-толуолсульфонату 3β-диметилсульфонио-Δ^5-холестена (II) и к 3β-метилтио-Δ^5-холестену (III), наряду с которым образуются небольшие кол-ва 3α-метилтио-Δ^5-холестена (IV) и

3,5-цикло-6β-метилтиохолестена (V). Строение V подтверждено его перегруппировкой в ацетат холестерина (VI), протекающей в среде CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 и превращением V в III под влиянием CH_3SH и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. К суспензии 2,71 *г* I в 75 *мл* CH_3NO_2 добавляют 10—15 *мл* $(CH_3)_2S$, смесь выдерживают 4 дня в закрытом сосуде при 40°, охлаждают до 0° и отфильтровывают II, выход 90%, т. пл. 195—200° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —15° (сп.). При проведении р-ции при 80° (24 часа) получают III и неидентифицированное в-во с т. пл. 200°. Смесь 2,1 *г* III, 2 *мл* *n*-$CH_3C_6H_4$-SO_3CH_3 и 25 *мл* CH_3NO_2 нагревают 10 дней при 40°, разбавляют эфиром и выделяют II, т. пл. 204° (из сп.). Смесь 2,71 *г* I, 25 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* CH_3SH выдерживают в закрытом сосуде 4—5 дней при 40° и отфильтровывают III, выход 79%, т. пл. 125—126° (из эф.-CH_3OH; затем из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —19° (хлф.). Из маточных р-ров выделяют небольшое кол-во IV, т. пл. 110°, $[\alpha]^{25}D$ —24° (хлф.). При проведении р-ции в аналогичных условиях, но в среде CH_3NO_2 получают наряду с III (основной продукт) 70—100 *мг* V, т. пл. 90—92°, $[\alpha]^{25}D$ +15° (хлф.). Смесь 2 *г* Δ^5-холестентиола-3β, 5 *мл* CH_3J и 50 *мл* 2%-ного спирт. р-ра KOH выдерживают в закрытом сосуде 24 часа при 40° при периодич. встряхивании, разбавляют водой и отфильтровывают III, выход 85%. Р-р 0,7 *г* III и 1 *мл* CH_3J в 5 *мл* эфира оставляют на 4 часа при 20°; выделяют йодистый 3β-диметилсульфонио-Δ^5-холестен (VI), выход 95%, т. пл. 165°. В аналогичных условиях (24 часа) IV дает 3α-эпимер VI (VII), т. пл. 162°. Смесь 1,5 *г* II, 10 *г* KOH, 50 *мл* воды и 50 *мл* спирта кипятят 2 часа, разбавляют водой и отфильтровывают III. В тех же условиях VI также дает III, а VII переходит в холестадиен-3,5, т. пл. 79—80° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —91 5°. 1 *г* II и 1 *г* анилина нагревают 2 часа при 160°, разбавляют эфиром, экстрагируют 5%-ной HCl (водн. экстракт А), из эфирного слоя выделяют III. Экстракт А подщелачивают, обрабатывают $C_6H_5SO_2Cl$ и выделяют N-метилбензолсульфанилид, т. пл. 79°. 1 *г* II восстанавливают действием 10 *г* скелетного Ni в диоксане (кипячение 7 час.) до Δ^5-холестена (VIII), т. пл. 90—91°. В тех же условиях III также переходит в VIII. К 90 *г* влажного амберлита IRA-410 добавляют метанольный р-р 6,5 *г* II, оставляют на 48 час., встряхивают 3 часа, промывают смолу CH_3OH и выделяют хлористый 3β-диметилсульфонио-Δ^5-холестен, выход 5 *г*, т. пл. 187° (из CH_3OH-эф.); при стоянии разлагается. К р-ру 416 *мг* V в эфире добавляют 1 *мл* CH_3J, выдерживают 6 час. и отфильтровывают йодистый 3,5-цикло-6β-диметилсульфониохолестан (IX), т. пл. 148°. Нагревание IX с водноспирт. р-ром KOH приводит к 3,5-цикло-Δ^6-холестену, т. пл. 71—72°. Смесь 0,2 *г* V, 5 *мл* лед. CH_3COOH и 1 капли H_2SO_4 кипятят 30 мин., разбавляют водой, эфиром извлекают ацетат холестерина, т. пл. 112°. Р-р 0,2 *г* V и 0,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 5 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* CH_3SH выдерживают 48 час. при 50°, промывают $NaHCO_3$, упаривают досуха и выделяют III, выход 50 *мг*. Приведены УФ-спектры II и III. Л. Б.

9Ж278. **Стероиды ненормальной конфигурации. Часть II. Продукты восстановления лумистерина: гексагидросоединения.** Castells J., Fletcher G. A., Jones E. R. H., Meakins G. D., Swindells R. Steroids of unnatural configuration. Part II. Reduction products of lumisterol: hexahydro-compounds. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2627—2639 (англ.).—Исследовано строение продуктов восстановления лумистерина (I) Na в жидком NH_3 и каталитич. путем (см. часть I, РЖХим, 1959, № 23, 82416). Р-р 20 *г* $\Delta^{7,22}$-5β-лумистадиенола-3β в 600 *мл* этилацетата (ЭА) и 0,7 *мл* р-ра $HClO_4$ (приготовленного из 10 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и 90 *мл* ЭА) гидрируют над 1,3 *г* PtO_2 (1,5 часа) и получают 16,5 *г* 5β-лумистанола-3β (II), т. пл. 126—128° (из сп.), $[\alpha]D$ +8° (*c* 1,0); ацетат (III), т. пл. 82—84,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +9° (*c* 1,0); 3,5-динитробензоат, т. пл. 176,5—177,5° (из хлф.-сп.), $[\alpha]D$ +21° (*c* 1,4). III (0,55 *г*) получают также при восстановлении указанным методом 0,7 г ацетата Δ^7-5β-лумистенола-3β (IV) или при гидроксилировании IV. Смесь 2 *г* OsO_4, 1,7 *г* IV в 60 *мл* эфира и 6 *мл* C_5H_5N кипятят 1 час, отгоняют р-ритель и остаток кипятят в 30 *мл* тетрагидрофурана с избытком $LiAlH_4$ (30 мин.). После хроматографирования продуктов р-ции на Al_2O_3 получают 0,6 *г* IV и 1 *г* 5β-лумистантриола-3β,7ξ,8ξ (V), т. пл. 80—85° (из водн. CH_3-OH), $[\alpha]D$ +23° (*c* 1,2). Р-р 1 *г* V в 75 *мл* CH_3OH и 75 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3OH оставляют на 2 часа при 20°. После разбавления водой и хроматографирования на Al_2O_3 выпавшего при этом продукта р-ции получают 0,35 *г* $\Delta^{8,14}$-5β-лумистадиенола-3β, т. пл. 132,5—133,5° (из CH_3OH), и 0,6 *г* 5β-лумистанол-3β-она-7 (VI), т. пл. 131—134° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +105° (*c* 0,6). VI не изомеризуется при кипячении (30 мин.) с 5%-ным спирт. р-ром KOH и при восстановлении по Хуан — Минлону дает II. 4 *г* II окисляют в 250 *мл* ацетона 8 н. р-ром (по активному O) H_2CrO_4 в разб. H_2SO_4 и получают 3,2 *г* 5β-лумистанона-3 (VII), т. пл. 123—125° (из ацетона), $[\alpha]D$ —11° (*c* 1,3); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 214—216° (из хлф.-сп.). VII (3,8 *г*) получают также путем восстановления 6,3 *г* I в 100 *мл* ЭА и 0,25 *мл* р-ра $HClO_4$ над 500 *мг* PtO_2 при 100° и 70 *ат* (6 час.) с последующим окислением CrO_3, или из Δ^4-лумистенона-3 (VIII): 250 *мг* Li добавляют к р-ру 36 *мг* VIII в 10 *мл* эфира и 20 *мл* жидкого NH_3. После окисления продукта р-ции и хроматографирования на Al_2O_3 получают 25 *мг* VII. К кипящему р-ру 1 *г* VII в 150 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавляют 10 *г* Na (3 часа) и разбавляют смесь водой. Из эфирного экстракта выделяют 220 *мг* II и 780 *мг* 5β-лумистанола-3α (IX), т. пл. 78—82° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +10° (*c* 1,1); ацетат (X), т. пл. 67—69°, $[\alpha]D$ +18° (*c* 0,6). 9,49 *г* ацетата Δ^7-5α-лумистенола-3β (XI) в 450 *мл* CH_3COOH гидрируют над 3,5 *г* PtO_2 23 часа при 20°, продукт р-ции кипятят 30 мин. с 90 *мл* спирта и 9 *г* KOH в 10 *мл* воды, хроматографируют на Al_2O_3 и получают (после ацилирования) 721 *мг* 3,5-динитробензоата (ДБ) 5α,14β-лумистанола-3β (XII, спирт), т. пл. 141,5—142,5° (из ЭА-сп.), $[\alpha]D$ —5° (*c* 1,0), из которого при гидролизе (на щелочной Al_2O_3) получают XII, т. пл. 75—78° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +23° (*c* 1,3); ацетат (XIII), т. пл. 70—72° (из сп.), $[\alpha]D$ —7° (*c* 0,5). Из остатков после отделения ДБ XII получают 1,29 *г* ДБ 5α-лумистанола-3β (XIV, спирт), т. пл. 190—190,5° (из ЭА-сп.), $[\alpha]D$ —9° (*c* 1,1), который дает XIV, двойная т. пл. 87—90° и 115—118° (из CH_3OH); ацетат (XV), т. пл. 83—85° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —12° (*c* 1,1). Из последующих фракций получают еще 2,52 *г* XIV. 200 *мг* XI гидрируют в CH_3COOH над PtO_2 до прекращения поглощения водорода, добавляют PtO_2 и гидрируют при 80°. Продукт р-ции омыляют, превращают в ДБ и получают 66 *мг* ДБ XIV. В аналогичных условиях из 220 *мг* ацетата $\Delta^{8(14)}$-5α-лумистенола-3β получают 98 *мг* ДБ XII. Окислением 1,2 *г* XIV 8 н. р-ром H_2CrO_4 получают 0,9 *г* 5α-лумистанона-3 (XVI), т. пл. 89,5—91° (из сп.), $[\alpha]D$ +38° (*c* 0,7); ДНФГ, т. пл. 178—180° (из ЭА-сп.). Аналогичным образом из XII получают 5α,14β-лумистанон-3 (XVII), т. пл. 84—86° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ +27° (*c* 0,7). К кипящему р-ру 500 *мг* XVII в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавляют 5 *г* Na (3 часа) и получают 410 *мг* XII. Конфигурация у $C_{(8)}$ в VII и XIV и у $C_{(5)}$ в XVI подтверждается опытами по бромированию и дегидробромированию. К р-ру 1,5 *г* VII в 100 *мл* CH_3COOH прибавляют 4 *мл* 0,98 *M* р-ра Br_2 в CH_3COOH и 0,15 *мл* 50%-ного р-ра HBr в CH_3CO-OH, смесь нагревают при 100° 3 мин. и оставляют на 12 час. при 20°, кристаллизуется 2β-бром-5β-лумистанон-3 (XVIII), т. пл. 201—203° (из ЭА), $[\alpha]D$ —30° (*c* 0,8). XVIII не изомеризуется при нагревании с р-ром HBr в CH_3COOH. 400 *мг* XVIII и 165 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина (XIX) кипятят 5 мин. под N_2 в

получают 331 *мг* ДНФГ Δ'-5β-лумистенона-3 (**XX** кетон), т. пл. 208,5—209,5° (из хлф.-сп.), который (300 *мг*) кипятят (45 мин.) с 65 *мл* ацетона, 1,6 *мл* конц. HCl (к-ты) добавляют 1,6 *г* $SnCl_2$ в 6 *мл* конц. HCl (к-ты), кипятят еще 40 мин. и получают 171 *мг* **XX**, масло, [α]*D* +32° (*c* 1,1). Бромированием 250 *мг* **XVI** 2 молями Br_2 в CH_3COOH (12 час. при 20°), получают 300 *мг* 2α,4β-дибром-5α-лумистанона-3 (**XXI**), т. пл. 202—203° (разл.; из ЭА), [α]*D* +23° (*c* 0,8); при бромировании 1 молем брома наряду с **XXI** получают 4α-бром-5α-лумистанон-3 (**XXII**), т. пл. 194—197° (из сп.-ЭА), [α]*D* +21° (*c* 0,8). Из **XXII** и **XIX** получают (45 мин., 100° в CH_3COOH) ДНФГ Δ'-5α-лумистенона-3 (**XXIII** кетон), т. пл. 183—185°, из которого выделяют **XXIII**, масло, [α]*D* —29° (*c* 0,3). Аналогичным образом, при кипячении 5 мин. 45 *мг* **XIX**, 97*мг* **XXII** и 10 *мл* CH_3COOH получают ДНФГ **VIII**, выход 65 *мг*, т. пл. 207—209° (из хлф.-сп.). Конфигурация у $C_{(5)}$ выводилась также на основании результатов окислительного расщепления (направление енолизации): к р-ру 9 *г* **II** в 180 *мл* CH_3COOH при 60° добавляют 22 *г* CrO_3 в 20 *мл* воды в течение 1 часа, перемешивают еще 1 час и избыток реагента разлагают SO_2. Из щел. вытяжек получают 1,12 *г* 2,3-*секо*-5β-лумистандиовой-2,3 к-ты (**XXIV**), т. пл. 223—226° (из ЭА), [α]*D* +25° (*c* 1,2). Р-р 1,5 *г* **XXIV** в 36 *мл* спирта и 4 *мл* воды осторожно кипятят в присутствии $Ba(OH)_2$ 4 часа (в аппарате для экстракции шелочи парами р-рителя), полученную таким образом Ва-соль нагревают при 300—350°/0,03 *мм*, дестиллат хроматографируют на Al_2O_3 и получают 631 *мг* А-нор-5β-лумистанона-2 (**XXV**), т. пл. 97,5—99° (из ацетона-CH_3OH), [α]*D* —116° (*c* 1,0); ДНФГ (**XXVI**), т. пл. 214—216° (из бзл.). При восстановлении **XXV** получают А-нор-5β-лумистан, т. пл. 69—71° (из ацетона), [α]*D* —27 (*c* 0,8). Приведены (и обсуждаются) данные по ИК-спектрам для **II, III, IX, X, XII—XV** и **XXV**, данные по УФ-спектру для **XXVI**. [α]*D* определены в $CHCl_3$. Часть I см. РЖХим, 1959, № 23, 82416.

Э. Мистрюков

9Ж279. Стероиды ненормальной конфигурации. Часть III. Дигидро- и тетрагидропроизводные лумистерина. Castells J., Fletcher G. A., Jones E. R. H., Meakins G. D., Swindells R. Steroids of unnatural configuration. Part III. Dihydro- and Tetrahydro-derivatives of lumisterol. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2785—2792 (англ.).—Исследовалось строение продуктов неполного восстановления лумистерина (**I**). Насыщ. р-р 20 *г* ацетата **I** в 375 *мл* CH_3COOH и 3 *мл* р-ра $HClO_4$ (10 *мл* 60%-ной $HClO_4$ в 900 *мл* этилацетата (ЭА) гидрируют над 1,2 *г* PtO_2 до поглощения 2,1 моля H_2, осадок фильтруют, промывают 100 *мл* 1 н. р-ра $NaHCO_3$ и получают 9,36 *г* ацетата Δ^7-5α-лумистенола-3β (**II, III** спирт), т. пл. 176—178° (из ЭА), [α]*D* —32° (*c* 0,8); **III**, двойная т. пл. 115—118 и 124—126° (из CH_3OH), [α]*D* —6° (*c* 1,2); 3,5-динитробензоат (ДБ) **III**, т. пл. 198—199° (из ЭА-сп.), [α]*D* —37° (*c* 1,3). Р-р 400 *мг* **III** в 10 *мл* диоксана и 2 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают с 4 *г* порошка KOH при 100° (1 час) и получают 400 *мг* бензилового эфира **III**, т. пл. 109—111° (из CH_3OH), [α]*D* —20° (*c* 0,8). К р-ру 1 *г* **I** в 50 *мл* эфира 60 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 1 *г* Na и через 30 мин. прибавляют постепенно 10 *мл* спирта. После хроматографирования на Al_2O_3 получают 0,85 *г* $\Delta^{7,22}$-5β-лумистадиенола-3β (**IV**), т. пл. 141—144° (из CH_3OH) и 0,1 *г* $\Delta^{7,22}$-5β-лумистадиенола-3α (**V**). Аналогичным образом из 40 *г* **I** в 1500 *мл* эфира и 1500 *мл* жидкого NH_3 и 10 *г* Li получают 35 *г* **IV**; ацетат (**VI**), т. пл. 141—142° (из сп.), [α]*D* +22° (*c* 1,3); ДБ-**IV**, т. пл. 166,5—167,5° (из ЭА-сп.), [α]*D* +3° (*c* 1,1). 10 *г* ацетата **IV** (**VII**) гидрируют в 300 *мл* ЭА над PtO_2 до поглощения 1,1 моля H_2 и выделяют 8 *г* ацетата Δ^7-5β-лумистенола-3β (**VIII**, **IX** спирт), т. пл. 111—112,5° (из сп., после очистки через ДБ), [α]*D* +29° (*c* 1,3); **IX**, т. пл. 128—131° (из сп.), [α]*D* +29,5° (*c* 1,9); ДБ **IX**, т. пл. 157,5—159° (из ЭА-сп.), [α]*D* +2,5° (*c* 1,8). Строение **IV, VIII** и **IX** подтверждается спектральными данными, титрованием $C_6H_5CO_3H$ и окислением до соответствующих 3-кетосоединений. К р-ру 2 *г* **IV** в 30 *мл* ацетона прибавляют 1,3 *мл* 8 н. р-ра CrO_3, через 2 мин. смесь выливают в воду и получают 1,22 *г* $\Delta^{7,22}$-5β-лумистадиенона-3 (**X**) т. пл. 168—172° (из CH_3OH), [α]*D* +34° (*c* 0,5). К кипящему р-ру 500 *мг* **X** в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавляют постепенно за 3 часа 5 *г* *Na*. Разбавляют водой, экстрагируют эфиром и продукты р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Получают 50 *мг* **IV** и 420 *мг* **V**, т. пл. 135—138° (из сп., после очистки, [α]*D* +45° (*c* 0,7); ДБ-**V**, т. пл. 168—169° (из ЭА-сп.), [α]*D* +29° (*c* 1,0); ацетат **V** (**Va**), т. пл. 125—128° (из CH_3OH), [α]*D* +54° (*c* 0,6). При восстановлении 500 *мг* **X** $LiAlH_4$ получают 60 *мг* **IV** и 410 *мг* **V**. Окислением 1 *г* **IX** в 20 *мл* ацетона 0,6 *мл* 8 н. р-ра CrO_3 получают 0,77 *г* Δ^7-5β-лумистенона-3 (**XI**), т. пл. 161—164° (из CH_3OH, [α]*D* +37° (*c* 1,2). Восстановление 500 *мг* **XI** Na в *изо*-C_3H_7OH приводит к 60 *мг* **IX** и 405 *мг* Δ^7-лумистенола-3α (**XII**), т. пл. 139—142° (из CH_3OH), [α]*D* +63° (*c* 1,1); ацетат (**XIII**), т. пл. 117—119° (из ацетона-метанола), [α]*D* +54 (*c* 0,8). **XIII** получают также при гидрировании **Va** в ЭА над PtO_2. Из 500 *мг* **XI** с $LiAlH_4$ получают 95 *мг* **IX** и 390 *мг* **XII**. 1 *г* в 20 мл ацетона окисляют CrO_3 и получают 0,7 *г* Δ^7-5α-лумистенона-3 (**XIV**), т. пл. 125—140° (из ацетона-CH_3OH). **XIV** получают также при окислении **III** с (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ и ацетоном. **XIV** после очистки через семикарбазон (т. пл 205—210°, из сп.) имеет т. пл. 139—143° (из ацетона-метанола), [α]*D* —5° (*c* 0,9). 1 *г* **XIV** в 150 *мл* *изо*-C_3H_7OH восстанавливают 10 *г* Na (3 часа) и получают **III** (после очистки через ДБ, выход ДБ 1,4 *г*). При применении $LiAlH_4$ выход ДБ **III** составляет 690 *мг* из 500 *мг* **XIV**. При восстановлении 800 *мг* **XIV** с 1,5 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 60 *мл* *изо*-C_3H_7OH получают 250 *мг* **XIV** и 500 *мг* **III**. При аналогичном восстановлении 5α,14β-лумистанона-3 (см. часть II, реф. 9Ж278) любым из трех методов получают 5α,14β-лумистанол-3β (**XV**), выход соответственно 82, 80 и 81%. Строение полученных спиртов подтверждается ИК-спектрами, сравнением [*M*]D и следующими превращениями тозилата **IV** (**XVI**), т. пл. 131—133° (из сп.), который разлагают на Al_2O_3, пропитанной KOH и высушенной при 250°, после 66 час. получают $\Delta^{2,7,22}$-5β-лумистатриен (?), выход 0,6 *г* (из 1 *г* **XVI**), т. пл. 111—113°, и 0,15 *г* **IV**. Аналогичным образом из тозилата **III** (**XVII**), т. пл. 165—170°, получают 0,27 *г* $\Delta^{2,7}$-5α-лумистадиена (?), т. пл. 89—91° (из CH_3OH) и 0,37 Δ^7-5α-лумистенола-3α (**XVIII**), т. пл. (после очистки через ДБ) 124—125° (из сп.), [α]*D* —14° (*c* 0,5); ацетат (**XIX**), т. пл. 71—74° (из CH_3OH), [α]*D* —12° (*c* 0,7); ДБ **XVIII**, т. пл. 177—179° (из ЭА-сп.), [α]*D* —33° (*c* 0,5). Аналогично, из тозилата **XV** (**XX**), т. пл. 154—158°, получают 0,2 *г* олефина и 0,25 *г* 5α,14β-лумистанола-3α (**XXI**), т. пл. 121—124° (из CH_3OH, [α]*D* +40° (*c* 0,6); ДБ, т. пл. 184—186° (из ЭА-сп.), [α]*D* +38° (*c* 0,3); ацетат (**XXII**), масло, [α]*D* +23° °(*c* 1,0). Приведены данные по ИК-спектрам для **II, IV—VI, VIII—XII** и **XVI—XXII**, [α]*D* определены в $CHCl_3$.

Э. Мистрюков

9Ж280. Стереохимические исследования. I. Конфигурация некоторых 4-азахолестанов. Edward J. T., Morand Peter F. Stereochemical studies. I. Configurations of some 4-azacholestanes. «Canad. J. Chem.» 1960, 38, № 8, 1316—1324 (англ.).—Получены изомерные 4-аза-5β- и 4-аза-5α-холестаноны-3 (**I** и **II**) и исследовалось их стереохим. поведение. От смеси 2,6 *г* 3,4-*секо*-5β-холестандикарбоновой-3,4 к-ты (Langer, Z. physiol. Chem., 1933, 216, 191) и 12 *мл* $(CH_3CO)_2O$ постепенно отгоняют (30 мин.) избыток $(CH_3CO)_2O$ и перегонкой остатка выделяют фракцию 260—274°/4 *мм*. Из нейтр. части этой фракции кристаллизацией из CH_3OH и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 1,35 *г* А-нор-5β-холестанона-3 (**III**), т. пл. 73—74°, $[\alpha]^{24}D$ +122° (*c* 1,995). Смесь 0,6 *г* **III**, 0,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,6 *г* без-

водн. $NaOOCCH_3$ кипятят 6 час. с 50 *мл* 75%-ного спирта и получают 0,55 *г* оксима **III** (**IV**), т. пл. 123—124° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ +81,7° (*c* 0,416). 0,5 *г* **IV** и 0,25 *г* *n*-ацетаминобензолсульфохлорида в 13 *мл* C_5H_5N оставляют на 48 час., разбавляют водой и подкисляют разб. H_2SO_4. После хроматографирования продуктов р-ции на Al_2O_3 получают обратно 173 *мг* **IV** и 59 *мг* **I**, т. пл. 151—155° (из CH_3OH). $[\alpha]^{24}D$ +68,2° (*c* 0,909). Строение **IV** подтверждается синтезом из оксима 5-кето-3,5-*секо*-А-норхолестановой-3 к-ты (**V**, **Va** кетокислота) (Windaus, Ber., 1906, 39, 2008). 2,2 *г* **V** гидрируют в CH_3COOH над Pt (из PtO_2), получают 1,65 *г* N-окси-4-аза-5β-холестанона-3 (**VI**), т. пл. 122—124° (из CH_3OH, $[\alpha]^{24}D$ +31,8° (*c* 1,949); бензоат (**VII**), т. пл. 209—212° (из лигр.-бзл.), $[\alpha]^{24}D$ —6,4° (*c* 0,621); N-метиловый эфир (**VIII**), т. пл. 114—115° (из водн. CH_3OH). Смесь 0,309 *г* **I**, 300 *мг* $LiAlH_4$ и 35 *мл* диоксана кипятят 40 час. и получают 4-аза-5β-холестан (**IX**), масло, $[\alpha]^{33}D$ +22 1° (*c* 1,808); перхлорат (**X**), т. пл. 203—206° (из CH_3OH), $[\alpha]^{33}D$ +21,4° (*c* 2,049). **IX**, выход 295 *мг*, получают также при восстановлении 0,307 *г* **VI** кипячением (7 час.) с 3 *г* гранулированного Sn в 9 *мл* спирта и 3 *мл* конц. HCl-к-ты. К 2,5 *г* $HCOONH_4$ прибавляют при 16° суспензию 1,7 *г* **Va** в 10 *мл* нитробензола, смесь нагревают при 180—200° 24 часа и получают 1,27 *г* **II**, т. пл. 250—252° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +45° (*c* 1,585). 0,14 *г* **V** восстанавливают 1,09 *г* Zn-пыли в 20 *мл* CH_3COOH 1 час при 90—95° и получают 0,59 *г* N-окси-4-аза-5α-холестанона-3 (**XI**), т. пл. 185—187° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ —49,5° (*c* 1.98). При восстановлении 121 *мг* **XI** кипячением (12 час.) с 0,3 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира получают 4-аза-5α-холестан (**XII**), т. пл. 114—115° (из ацетона), $[\alpha]D$ +36°; перхлорат (**XIII**), т. пл. 224—225° (из CH_3OH), $[\alpha]^{33}D$ +21,1° (*c* 2,36). **XII** получают также при восстановлении **II** $LiAlH_4$ в эфире; N-*n*-нитробензоат (**XIV**), т. пл. 243—245° (разл.; из CH_3OH). При метилировании **IX** и **XII** CH_2O в HCOOH получены соответствующие N-метил-**IX** (**XV**), масло [перхлорат (**XVI**), т. пл. 246—251°] и N-метил- **XII** (**XVIII**), т. пл. 63—64°, перхлорат, т. пл. 231—235°. Р-р 0,51 *г* **XII** и 1,78 *г* $Hg(OOCCH_3)_2$ в 10 *мл* 5%-ной CH_3COOH нагревают 2 часа при 100°, смесь охлаждают, отфильтровывают $HgOOCCH_3$, насыщают фильтрат H_2S и отделяют от сульфидов. После подщелачивания 40%-ным р-ром NaOH продукт р-ции экстрагируют эфиром и очисткой через перхлорат (**XVIII**), т. пл. 212—213° (из CH_3OH), получают Δ^4-4-азахолестен (**XIX**), т. пл. 101—102° (из ацетона). 30 *мг* **XVIII** восстанавливают 0,1 *г* $LiAlH_4$ в 8 *мл* эфира при кипячении (4,5 часа) и получают **XII**, который образуется также при гидрировании **XVIII** в спирте над Pt (из PtO_2). $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные по ИК-спектрам для **I, II, IV, VI—XVII.**

Э. Мистрюков

9Ж281. **Реакция енолацетатов стероидов с изоцианурхлоридом.** Mukawa Fumikazu. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 331—333, A22 (японск.; рез. англ.).—При взаимодействии изоцианурхлорида (**I**) с диацетатом $\Delta^{3,5}$-прегнадиендиол-3,17α-она-20 (**II**), ацетатом 3-метокси-$\Delta^{1,3,5,16}$-эстратетраенола-17 (**III**) и ацетатом Δ^2-холестенола-3 (**IV**) образуются соответственно ацетат 6β-хлор-17α-ацетоксипрогестерона (**V**), метиловый эфир 16α-хлорэстрона (**VI**) и 2α-хлорхолестанон-3 (**VII**). 6α-хлор-17-α-ацетоксипрогестерон (**VIII**), полученный при эпимеризации **V**, более активен при приеме per os, чем 17α-ацетоксипрогестерон. Смесь 1 *г* 17α-оксипрогестерона, 45 *мл* изопропенилацетата и 0,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 12 час., избыток реагента отгоняют в вакууме, остаток извлекают эфиром, получают 0,3 *г* **II**, т. пл. 202—205° (из CH_3OH). Смесь 0,3 *г* **II**, 30 *мл* ацетона и 0,1 *г* **I** перемешивают 15 час. при 23°, разбавляют водой, извлекают эфиром и получают **V**, выход 0,2 *г*, т. пл. 204—207° (разл.; из CH_3OH-гексана), $[\alpha]^{14}D$ —14,9; **V** образуется также при р-ции **II** с N-хлорсукцинимидом (**IX**) в ацетоне (~12 час., 20°). Смесь 0,3 *г* **V** и 20 *мл* р-ра HCl в $CHCl_3$ выдерживают 12 час. при 20°, получают 0,2 *г* **VIII**, т. пл. 192° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{14}D$ +50°. Аналогично **II** из 3 *г* метилового эфира эстрона (**X**) получен **III**, выход 1,5 *г*, т. пл. 113° (из CH_3OH). При р-ции 0,2 *г* **III** с **I** аналогично вышеописанному (20 час., 20°, диоксан) получено 0,13 *г* **VI**, т. пл. 175—178° (из CH_3OH), $[\alpha]^{17,8}D$ +163°; **VI** образуется также при действии **IX** на **III**. Из 0 3 *г* **IV** и **I** (CCl_4, 10 час., 22°) получают 0,2 *г* **VII**; из 0,3 *г* **IV** при хлорировании посредством **IX** в CCl_4 (10 час., 20°) получено 0,2 *г* **VII**. При стоянии (8 час., 19°) смеси 0,5 *г* **IV** в 20 *мл* CCl_4 и р-ра 0,1 *г* Cl_2 в 10 *мл* CCl_4 образуется 0,2 *г* 2,2′-дихлор-5α-холестанона-3, и 50 *мг* **VII**. Для **V**, **VI** и **VIII** приведены данные по УФ-спектрам, для **II**, **VI**, **X** данные по ИК-спектрам.

Л. Яновская

9Ж282. **О новом случае замыкания 5α,6α-окисного цикла в ряду андростана.** Ахрем А. А, Гержмачек С., Сыгора К. Завельская И. Г. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 10, 1898—1899.—При р-ции 3,6-диацетата *транс*-андростантриола-3β,5,6-она-17 (**I**, **II**-триол) с магнийвинилбромидом (**III**) при —20° в смеси абс. тетрагидрофурана и эфира вместо ожидаемого винилкарбинола образуется 3-ацетат 5α,6α-эпоксиандростанол-3β-она-17 (**IV**), выход 90%, т. пл. 218° (из эф.). При замене **III** на C_2H_5MgBr выход **IV** падает до 40%. Ранее (Ehrenstein M., J. Organ. Chem., 1940, 5, 544, 1941, 6, 626) **II** приписывалось строение 3β,5β,6α-триола. Однако **IV** может образоваться только из 3β,5α,6β-триола, а следовательно конфигурация **II**, приписанная ему ранее, неверна. Рассмотрен вероятный механизм образования 5α,6α-окисного цикла. При нагревании **I** с воднометанольным р-ром $KHCO_3$ не образуется 5α,6α-окись, вместо этого происходит омыление **I** во **II**, т. пл. 290° (из сп.). 3,6-диацетат андростантриол-3β, 5α,6α-она-17 при р-ции с **III** обычным образом дает моноацетат 17-виниландростантетрола-3β,5α,6α,17β т. пл. 168—169°.

Г. Сегаль

9Ж283. **Реакция 3-кето-Δ^4-стероидов с изоцианурхлоридом.** Fumikazu Mukawa. The reaction of 3-oxo-Δ^4 steroids with isocyanuric chloride. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 1, 25—26 (англ.).—При взаимодействии 3-кето-Δ^4-стероидов с изоцианурхлоридом (**I**) в CH_3COCH_3 + CH_3COOH (или $HClO_4$) образуются соответствующие 3-кето-4-хлор-Δ^4-стероиды. Полученные при этом ацетат и пропионат 4-хлортестостерона (**II** и **III**) обладают бо́льшим анаболич. и меньшим андрогенным действием, чем пропионат тестостерона. **II** и **III** не оказывают затормаживающего действия на гонадотропную секрецию при внутриселезеночном введении. 4-хлорпрогестерон (**IV**) и ацетат 4-хлор-Δ^4-прегненол-17α-диона-3,20 (**V**, **VI** кетол) не обладают протестероновым действием. 1 *г* ацетата прегненолона, 0,5 *г* **I** кипятят 5 мин. в 30 *мл* ацетона в присутствии 30%-ной CH_3COOH и получают 0,6 *г* 3-ацетата 5α-хлорпрегнандиола-3β,6β, т. пл. 195° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{17}D$ +36° (*c* 1,2). В аналогичных условиях (кипячение 1 час) с заменой CH_3COOH на 10%-ную $HClO_4$ или без последней получают (перечисляются соединение, т. пл. в °C, в скобках указан р-ритель для кристаллизации): **II**, 228 (из ацетона); **III**, 164 (из CH_3OH); **IV**, 220 (из ацетона); **V**, 194 (из ацетона); **VI**, 216 (из CH_2Cl_2 + + CH_3OH); 4-хлор-17α-метил-19-нортестостерон, 148 (из эф.-гексана); ацетат 4-хлоркортизона, 234 (из ацетона-гексана). $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. Приведены данные по УФ-спектрам синтезированных соединений.

Г. Сегаль

9Ж284. **Синтез ацетата 6α-метилгидрокортизона.** Huang-minlon, Tsai Tsu-yun, Wang Chihchin. Synthese von 6α-Methyl-Hydrocortison Acetat. «Scientia sinica», 1960, 9, № 4, 475—480. Transl. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica», 1959, 25, № 5, 308—311 (нем.).—Описан синтез 21-ацетата 6α-метилгидрокортизона (**I**). 3,20-бисэтилендиокси-16α,17α-эпокси Δ^5-прег-

нenон-11 (II), полученный из 16α,17α-эпокси-Δ^4-прегнентриона-3,11,20 (III, полупродукт в синтезе кортизона из диосгенина), восстанавливают $LiAlH_4$ в 3,20-бисэтилендиокси-Δ^5-прегнендиол-11β,17α (**IV**). **IV** при обработке мононадфталевой к-той образует 3,20-бисэтилендиокси-5α,6α-эпоксипрегнандиол-11β,17α (**V**) и немного 5,6-эпимера **V** (**VI**). Действием CH_3MgJ на **V** получают 3,20-бисэтилендиокси - 6β-метилпрегнантриол-5α,11β,17α (**VII**), который действием к-ты переводят в 6β-метилпрегнантриол-5α,11β,17α-дион-3,20 (**VIII**), а затем действием KOH в 6α-метил-Δ^4-прегнендиол-11β,17α-дион-3,20 (**IX**). При действии J_2, CaO и CH_3COOK на **IX** получают **I**. К смеси 150 *мг* **III**, 2,5 *мл* этиленгликоля и 18 *мл* абс. C_6H_6 добавляют (после отгонки 6 *мл* C_6H_6) 20 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 6 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа и после обычной обработки выделяют 120 *мг* **II**, т. пл. 169—170°, $[\alpha]^{13}D$ +31,7° ($CHCl_3$). К р-ру 2,8 *г* **II** в 560 *мл* абс. тетрагидрофурана (ТГФ) прибавляют 150 *мл* 6,5%-ного эфирного р-ра $LiAlH_4$, кипятят 5 час., разлагают избыток $LiAlH_4$ этилацетатом (ЭА) (50 *мл*) и добавляют 10%-ный р-р NaOH. Выделяют 1,96 *г* **IV**, т. пл. 230—232° (из $CHCl_3$-CH_3OH) и из маточного р-ра дополнительно 0,32 *г* **IV** с т. пл. 225—228°. К р-ру 2,5 *г* **IV** в 120 *мл* сух. $CHCl_3$ прибавляют по каплям 42 *мл* 11%-ного р-ра мононадфталевой к-ты в $CHCl_3$ и 60 *мл* эфира (—50°), оставляют на 18 час. (—5°), затем выливают в воду и органич. слой промывают 5%-ным р-ром NaOH (2 раза) и водой. После выпаривания и добавления небольшого кол-ва ЭА выделяют 1,87 *г* **V**, т. пл. 283—285° (из $CHCl_3$-ЭА), $[\alpha]^{13}D$ —53,96° ($CHCl_3$). Из маточного р-ра выделяют 0,17 *г* **VI**, т. пл. 234—236°. К р-ру CH_3MgJ (из 7 *г* Mg и 23 *мл* CH_3J) в 200 *мл* эфира прибавляют по каплям р-р 2,74 *г* **V** в 250 *мл* ТГФ и 200 *мл* C_6H_6, кипятят 5 час. и разлагают избыток CH_3MgJ прибавлением р-ра 20 *г* NH_4Cl в 200 *мл* воды. Эфирный слой промывают водой и после упаривания выделяют 2,8 *г* **VII**, т. пл. 176—178°. К р-ру 2,8 *г* **VII** в 100 *мл* CH_3OH прибавляют 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4, смесь кипятят 30 мин., затем прибавляют р-р 10 *г* Na_2CO_3 в 300 *мл* воды и отфильтровывают 2,02 *г*, **VIII**, т. пл. 264—266°. К суспензии 3,35 *г* **VIII** в 110 *мл* CH_3OH прибавляют 6,8 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH и кипятят 1 час (N_2). После обработки получают 1,78 *г* **IX**, т. пл. 224—227° (из CH_3OH), $[\alpha]^{29}D$ +93,7° ($CHCl_3$). К р-ру 400 *мг* **IX** в 6,1 *мл* ТГФ и 3,2 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 400 *мг* CaO и затем прибавляют по каплям р-р 340 *мг* J_2 в 1 *мл* ТГФ и 6 *мл* CH_3OH так, чтобы предыдущая капля J_2 успела обесцветиться. Профильтрованный р-р упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 50 *мл* водн. р-ра, содержащего 2 *мл* CH_3COOH и 400 *мг* $Na_2S_2O_3$, отфильтрованное соединение промывают водой и сушат (P_2O_5), после чего растворяют в 10 *мл* диметилформамида добавляют 2 *г* CH_3COOK и нагревают (50°, 30 мин.). Смесь разбавляют 50 *мл* воды, осадок (240 *мг*) растворяют в ацетоне, обесцвечивают активированным углем, удаляют ацетон, растворяют в смеси $CHCl_3$ + + C_6H_6 и фильтруют через Al_2O_3. Выделяют 75 *мг* **I**, т. пл. 200—201° (дважды из ЭА), $[\alpha]^{25}D$ +115,5° (ацетон). Приведены данные по ИК-спектрам для **I**—**V**, **VII** и **IX**. Л. Коган

9Ж285. **Структура дигинатигенина.** Okada Masashi, Yamada Atsushi, Ishidate Morizo. The structure of diginatigenin, «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 6, 535—538 (англ.).—Доказана структура дигинатигенина (I), как 3β,12β,14,16β-тетраокси-$\Delta^{20(22)}$-5β-карденолида. Из 16-моноацетата **I** (**II**) получен диацетат 14,16-диангидродигинатигенина (**III**), полученный также из диацетата дигоксигенина по методу Платтнера (P. A. Plattner, H. Heusser Helv. chim. acta, 1946, 24, 727). Оба образца оказались идентичными. К р-ру 30 *мг* **II** в 4,5 *мл* 80% спирта прибавляют 0,5 *мл* конц. HCl и нагревают 4 часа при 80°. Продукт р-ции ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине и хроматографируют на Al_2O_3, получают **III**, т. пл. 234—241° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ +492 (хлф.). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров **III**. О. Чижов

9Ж286. **Изучение гликозидов дигиталиса. Структура пурпнигенина и пурпрогенина.** Satoh Daisuke, Ishii Hiroshi, Oyama Yohko. Studies on digitalis glycosides structure of purpnigenin and purprogenin. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 7, 657—658 (англ.).—Кислотный гидролиз гликозидов пурпнина и пурпронина дает пурпнигенин $C_{21}H_{32}O_4$ (**I**, R = = $COCH_3$), т. пл. 239—243°, $[\alpha]D$ +21,1°, и пурпрогенин $C_{21}H_{30}O_5$ (**II**), т. пл. 249—252°, $[\alpha]D$ +80,0°. Как **I**, так и **II** дают р-цию Либермана и содержат 3 C—CH_3-группы; таким образом **I** и **II** являются, по-видимому, стероидными агликонами типа дигитанола. Оба в-ва дают отрицательную р-цию Розенхейма, но окисляются по Оппенауэру, что указывает на вероятное присутствие Δ^5-3-оксигруппы. Из **I** получены диацетат, т. пл. 150—153° (**Ia**), и монооксим, т. пл. 276—279°, а из **II** диацетат (**IIa**), т. пл. 187—190°, и диоксим, т. пл. 247—249°. ИК-спектры **Ia** и **IIa** указывают на наличие свободного гидроксила, из чего следует, что **I** имеет 2 ацилируемых и 1 неацилируемую OH-группу и 1 карбонил, а **II** содержит, кроме того, еще один карбонил. Восстановление **I** и **II** по Кижнеру дает один и тот же триол (**III** R = C_2H_5) с т. пл. 216—219°. Спектральные данные, а также образование C_2H_5COOH при окислении **III** по Куну — Роту указывают на наличие $COCH_3$-группы у $C_{(17)}$ в **I** и **II**. Оба соединения не дают р-ций на α-кетольную группу, но поглощают 1 моль HJO_4 и содержат, таким образом, α-гликольную группу. Окисление **I** по Оппенауэру дает Δ^4-3-кетопроизводное (**IV**), т. пл. 203—205°, дальнейшее окисление которого посредством CrO_3 в CH_3COOH дало дикетон (**V**) с т. пл. 232—235°, $[\alpha]D$ +117,8°. ИК-спектр **V** содержит карбонильную частоту пятичленного кетона. Так как **V** не проявляет свойств β-дикетона, наиболее вероятно, что вновь образовавшаяся группа находится при $C_{(15)}$. Положение 2-го карбонила в **II** не установлено. Приведены УФ- и ИК-спектры **I**, **II**, **IV** и **V**. О. Ч.

9Ж287. **Подтверждение структуры селагина.** Yoshimura H., Valenta Z., Wiesner K. A rigorous proof of the selagine structure. «Tetrahedron Letters», 1960, № 12, 14—17 (англ.).—Продолжено изучение строения селагина (I) (РЖХим, 1961, 7Ж283). 8,5 ммоля тетрагидроселагинола (**II**) окисляли в водн. NaOH-K_2CO_3 р-ре 102 ммолями $NaJO_4$ и 5 ммолями $KMnO_4$ 6 час. при ~20°. После хроматографирования на SiO_2 выделена кетокислота $C_{10}H_{16}O_3$ (**III**), т. пл. 135—139°, содержащая 2 CCH_3-группы; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 212—214°. **III** идентична 2-этил-3-карбокси-5-метилциклогексанону. Рацемич. эпимер последнего (**IIa**) был синтезирован, исходя из (**IV**) через (**V**), известный ранее (Wallach O., Ann., 1913, 397, 181). Кипячение **V** с KCN в CH_3OH 4 часа, последующий гидролиз в кипящей конц. HCl в течение 3 час. дало (**IIIa**), т. пл. 120—123°. В молекуле **IIIa** все заместители аксиальны, **III** представляет собой диастереомер одного из оптич. изомеров **IIIa**. Т. Платонова

III R = COOH; IV R = H; V = H, $\Delta^{2(3)}$

9Ж288. Строение хонеморфина и синтез дезаминооксихонеморфина. Chatterjee A., Das B. Constitution of chonemorphine and synthesis of deamino-oxychonemorphine. «Chemistry and Industry», 1960, № 40, 1247—1248 (англ.).—Для хонеморфина (I) доказана структура 3β-амино-20α-диметиламино-5α-прегнана. I при действии $NaNO_2$ в водн. CH_3COOH дает дезаминооксихонеморфин $C_{21}H_{35}ON(CH_3)_2$ (II), т. пл. 170—171°, $[\alpha]^{30}D$ +23° (хлф.). Йодметилат II при гофманском распаде образует безазотистое оксипроизводное — хонеморфинен (III), имеющий согласно ИК-спектру винильную группу. Гидрированием III в спирте или этилацетате над PtO_2 получают дигидро-III, т. пл. 136°, $[\alpha]^{30}D$ +18° (хлф.), идентичный 3β-окси-5α-прегнану. Ацетилдигидро-III, т. пл. 113°, $[\alpha]^{30}D$ +5,5° (хлф.), идентичен 3β-ацетокси-5α-прегнану. При окислении по Оппенауэру OH-группы II образуется дезаминохонеморфинон, который при восстановлении с $NaBH_4$ дает II. Отсюда следует, что NH_2-группа в I имеет β- и *Э*-положение, так как при замене NH_2-группы на OH-группу действием $NaNO_2$ в CH_3COOH конфигурация при $C_{(3)}$ сохраняется (РЖХим, 1958, № 3, 8109). α-Конфигурация $(CH_3)_2N$-группы установлена синтезом II из Δ^5-3β-окси-20α-аминопрегнена, который метилированием $CH_2O + HCOOH$ превращают в Δ^5-3β-окси-20α-диметиламинопрегнен и далее гидрированием над PtO_2 в лед. CH_3COOH переводят в II.

Е. Цветков

9Ж289. Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщ. XXI. Некоторые сложные эфиры тропина. Минджоян А. Л., Папаян Г. Л., Оганджанян Н. М. «Айкакан ССР Гитутюнneри Академиа. Зекуйцнер, Докл. АН АрмССР», 1960, 31, № 1, 37—42 (рез. арм.).—Для фармакологич. испытаний синтезировано 10 эфиров тропина (I). К 0,05 моля хлорангидрида фенилпропилуксусной к-ты (II к-та) в 40 *мл* C_6H_6 при охлаждении добавляют 0,05 моля I в 30 *мл* C_6H_6, нагревают 6—8 час. на водяной бане, обрабатывают р-ром HCl в эфире, выделяют хлоргидрат тропинового эфира II, выход 71%, т. пл. 110—112°, хлоргидрат, т. пл. 110—112°, йодметилат, т. пл. 253—254°, йодэтилат, т. пл. 182—184°. Аналогично получены эфиры I (приведена к-та, выход эфира в %, т. пл. в °С хлоргидрата, йодметилата, йодэтилата): *n*-метоксибензойная, 76, 203—205, 255—257, 250—252; *м*-метоксибензойная, 65,3, 125—127, 258—260, 168—190; 3,4-диметоксибензойная, 69,8, 132—134, 260—261, 208—210; 3,4,5-триметоксибензойная, 64,5, 188—190, 257—259, 250—252; 1-фенилциклопентилкарбоновая-1, 70,3, 184—185, 290 (обугливание), 300 (обугливание); метилфенилэтилуксусная, 73,7, 116—118, 248—250, 175—177; дифенилметилуксусная, 66,2, 166—168, 244—245, 220—222; дифенилпропилуксусная, 62,7, 190—191, 222—223, 175—177; флуоренкарбоновая, 77,5, 200—201, 288—290, 270—272. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 1Ж110.

Л. Аксанова

9Ж290. Предварительное изучение стереохимии эметина. II. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения 3,4-дигидроизохинолина и его гомологов. Ban Yoshio, Yonemitsu Osamu, Terashima Masanao. Preliminary studies on the stereochemistry of emetine. II. Ultraviolet and infrared absorption spectra of 3,4-dihydroisoquinoline and its homologs. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 3, 194—204 (англ.).—С целью интерпретации спектров 2′-ацетил- и 2′-бензоил-5,11b-дегидроэметинов (I и II) (ср. часть I РЖХим, 1961, 2Ж336) измерены и обсуждены УФ- и ИК-спектры N-бензилиденметиламина (III), N-(*o*-метилбензилиден)-метиламина (IV), N-(3,4-диметоксибензилиден)-метиламина (V), 3,4-дигидроизохинолина (VI), 1-метил-, 1-этил-, 1-пропил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолинов (VII, VIII, IX и X соответственно), 6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина (XI), 1-метил-, 1-этил- и 1-пропил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолинов (XII, XIII и XIV) и солей 9,10-диметокси-1,2,3,4,6,7-гексагидробенз-[a]-хинолизиния (XV) и 1,4,6,7-тетрагидробенз-[a, g]-хинолизиния (XVI). Введение 2 CH_3O-групп в ароматич. ядро (сравнение спектров XI—XIV со спектрами VI—X) вызывает батохромный сдвиг максимумов поглощения в УФ-области и перемещение частоты колебаний связи C=N в область более низких частот. Такое же влияние оказывает образование кольца *B* (сравнение спектров VI и XI со спектрами III и V), а введение алкильного заместителя в положение 1 (сравнение спектров VII—X и XII—XIV со спектрами VI и XI) приводит к гипсохромному сдвигу в УФ-области и небольшому перемещению ν(C=N) в область более высоких частот. Образование солей — хлоргидратов (ХГ) и йодметилатов (ЙМ) — вызывает батохромный сдвиг в УФ-спектре и смещение ν(C=N) в область более высоких частот. При образовании кольца *C* (сравнение спектров йодидов XV и XVI со спектрами ЙМ X и ЙМ XIV) ν(C=N) смещается в область более высоких частот, а в УФ-спектре наблюдались как гипсохромный (переход от ЙМ XIV к йодиду XVI), так и батохромный (переход от ЙМ X к йодиду XV) сдвиги. На основании полученных результатов в ИК-спектре тетрагидрата перхлората I полосы при 1645 $см^{-1}$ и 1635 $см^{-1}$ интерпретированы как частоты колебаний групп C=N и C=O соответственно, а три полосы при 1605, 1570 и 1510 $см^{-1}$ рассматриваются как колебания бензольного кольца. Аналогично интерпретирован ИК-спектр тетрагидрата перхлората II: 1644 $см^{-1}$ (C=N), 1619 $см^{-1}$ (C=O), 1605, 1575 и 1515 $см^{-1}$ (бензольное кольцо). VI—XIV синтезированы по известным методикам (Snyder H, R., Werber F. X., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2962; Späth E. и др., Ber., 1930, 63, 134; Späth E., Polgar N., Monatsh, 1929, 51, 190); перечислены в-ва, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С пикрата, ХГ и ЙМ в °С: VI, 106—108/30, 175—177, —, 124—126; VII, 128—132/26, 188—190, 191—193, 191—193; VIII, 128—135/16, 189—191, —, 107—109; IX, 130—134/15, 171—173, —, 131—133; X, 165—171/2,5, 174—176, 223—225, 197—199; XI, 146—148/2, 201—202, 201—205 (разл.), 199—201; XII, т. пл. 97—99, 205—207, —, 173—176; XIII, 146—150/2, 190—192, —, 147; XIV, 153—157/2, 174—176, 179—182 (разл.), 167—169.

Л. Нейман

9Ж291. Изучение алкалоидов *Thalictrum Thunbergii* DC. VII. Структура таликберина и O-метилталикберина — третичных оснований стебля и листьев. (3). Tomimatsu Toshiaki. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi. J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 11, 1386—1390 (японск.; рез. англ.).—В продолжение прошлой работы (см. сообщение VI РЖХим, 1961, 3Ж298) с целью подтверждения принятой ранее (сообщение VI) структуры для таликберина (I, R = H) и O-метилталикберина (II, R = C_2H_5), выделенных из *T. thunbergii* DC., I подвергнут расщеплению Na в жидком NH_3. Полученное основание (III) типа даурицина после O-этилирования вновь подвергнуто расщеплению Na в жидком NH_3, в результате получены *d*-1-(4′-этоксибензил)-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV) и *d*-1-(4′-оксибензил)-2-метил-6-этокси-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (V). Это подтверждает принятую для I и II структуру. Р-р 1 *г* I в 10 *мл* тетрагидрофурана и 10 *мл* эфира добавляют по каплям к 500 *мл* жидкого NH_3, затем добавляют понемногу (~1 час) 1,5 *г* Na, выдерживают 3 часа при т-ре от —35 до ~—40°, на другой день NH_3 испаряют,

с помощью противоточного распределения ($CHCl_3$-буферный р-р Мак Илвейна с pH 5,6) выделяют 0,67 *г*

I, II

III

маслянистого III, его обрабатывают эфирным CH_3CHN_2 (~20°, 7 дней), остаток после отгонки р-рителя растворяют в 5%-ной CH_3COOH, подщелачивают разб. NaOH, извлекают эфиром, получают 0,68 *г* этилового эфира III, $[\alpha]^{12,5}D$ +105,6° (*c* 0,3786; хлф.). 0,67 *г* эфира расщепляют Na в жидком NH_3 аналогично I (перемешивание 1 час 20 мин.), обычным способом разделяют на фенольное и нефенольное основание, получают 0,32 *г* IV, йодметилат, т. пл. 195—197° (из сп.), $[\alpha]^{16,5}D$ +152° (*c* 0,3156; сп.), и 0,25 *г* V, т. пл. 135—137°, $[\alpha]^{16,5}D$ +104,2° (*c* 0,2994; хлф.), О-метильное производное V (V, CH_2N_2, метанол-эфир, ~20°, 4 дня), оксалат, т. пл. 145° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{17}D$ +146,3° (*c* 0,3008; CH_3OH). III, IV и V характеризованы ИК-спектрами. R_f (хроматография на бумаге, р-ритель бутанол-CH_3COOH-вода, 63 : 10 : 27) 0,43 (для I), 0,57 (для III); приведена хроматограмма на забуференной бумаге (I при pH 5, III при pH 5,6). Л. Яновская

9Ж292. Аспидофилин, фенольный алкалоид из ***Aspidosperma pyrifolium*** Mart. Antonaccio Libero D. Aspidofiline, the phenolic alkaloid of Aspidosperma purifolium Mart. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 7, 1262—1263 (англ.).—Новый алкалоид аспидофилин $C_{20}H_{22}N_2O_2$ (I) выделен экстракцией эфиром из 2 *кг* измельченных листьев дерева *A. pyrifolium* Mart. с выходом 2 *г*, т. пл. 186—187° (из эфира), пикрат, т. пл. 146° (из ацетона). Спектральные исследования показали, что I относится к фенольным основаниям ряда N-ацетилдигидроиндольных алкалоидов, таких как спегаццинин (РЖХим, 1957, № 22, 71765), аспидоспермин, вомицин, диметиласпидоспермин (Witkop B., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3712; РЖХим, 1957, № 10, 34523) и галофитин (РЖХим, 1959, № 2, 4851). Приведены данные об ИК-спектрах I. К. Старосельская

9Ж293. Синтезы в ряду витамина А. Pommer Horst. Synthesen in der Vitmain-A-Reihe. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 22, 811—819, III, IV (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—Обзор. Библ. 37 назв.

9Ж294. Новые методы удлинения полиеновой цепи и создания функциональных групп, новые синтезы β-ионолиденуксусного альдегида, ретиналя и витамина А. Самохвалов Г. И., Давыдова Л. П. В сб. «Вопр. химии терпенов и терпеноидов». Вильнюс, 1960, 37—41.—Обзор. Библ. 22 назв.

9Ж295. Исследования по синтезу кислородсодержащих каротиноидов. Самохвалов Г. И., Вакулова Л. А. В сб.: «Вопр. химии терпенов и терпеноидов». Вильнюс, 1960, 43—49.—Обзор. Библ. 10 назв.

9Ж296. Структуры лагозина и филипина. Dhar M. L., Thaller V., Whiting M. C. The structures of lagosin and filipin. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Sept., 310—311 (англ.).—Предложена структура антибиотиков лагозина $C_{35}H_{58}O_{12}$ (I) и филипина $C_{35}H_{58}O_{11}$ (II). Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и хроматография на бумаге I доказали чистоту I в образцах, а наличие колебаний в мол. весах, определенных в предыдущих работах (РЖХимБх, 1959, № 2, 1412; 1960, № 22, 31218), объясняется сольватируемостью I и пергидро-I $C_{35}H_{68}O_{12}$ (III) (напр., с диоксаном). Окисление I и III перйодатом дало HCOOH и кетоэфир C_{34} (IV), разлагаемый на 2 соединения — C_{15} и C_{19}. Исчерпывающее ацетилирование I, III и IV показало, что все атомы O, кроме лактонных, находятся в форме гидроксилов. Щел. гидролиз с последующим перйодатным расщеплением дал очищенную с помощью противоточного распределения C_{19}-полиоксикислоту (V) с одной CCH_3-группой. Восстановление дитиоацеталя V над скелетным Ni дало полиоксикислоту (VI) с двумя CCH_3-группами. Положение OH-групп в V выяснено окислением V и VI с HNO_3 и колич. идентификацией продуктов окисления: соотношение отгоняемых с паром к-т, определенных с помощью ГЖХ $C_6 : C_5 : C_4 : C_3$

$$C_5H_{11}CH(OH)CH{-}[CH(OH)CH_2]_5{-}CH(OH)CH(R)CHOH$$

$$\text{I, II} \quad COOCH(CH_3)CH(OH)[CH=CH]_5CH=CCH_3$$

$$C_5H_{11}CH(OH)CH(COOH){-}[CH(OH)CH_2]_5R \quad \text{V, VI}$$

$$\text{I } R=OH, \text{ II } R=H, \text{ V } R=CHO, \text{ VI } R=CH_3$$

для V было 100 : 55 : 35 : 33; а для VI 100 : 47 : 27 : 79. ГЖХ метиловых эфиров нелетучих к-т, полученных окислением V, показала отсутствие глутаровой и других более тяжелых членов этого ряда к-т и присутствие лишь 0,015 моля янтарной к-ты. Это доказывает отсутствие элементов — CH_2CH_2 — в V. Также изучена рентгенограмма III. ИК-спектры I и II подобны. Окисление II (аналогично окислению I) дало V. А. Краевский

9Ж297. Тетрациклины. Burstall M. L. The tetracyclines. «Manufact. Chemist», 1960, 31, № 11, 474—478, 483 (англ.).—Обзор. Библ. 27 назв.

9Ж298. Идентификация баккатина А как смеси эннинатинов А и В. Hall G. E. Identification of baccatin A as a mixture of enniatins A and B. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1270 (англ.).—Показано, что баккатин А (I), антибиотик из *Gibberella baccata* (Guerillot-Vinet J., Guyat L. и др., Comp. rend., 1950, **230**, 1424), очищенный хроматографированием на Al_2O_3, т. пл. 140—142° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D$ −105,3° (*c* 1,27; хлф.), является смесью эннинатинов в (II) и А (III) (Plattner Pl. A. и др., Helv. chim. Acta, 1948, **31**, 594, 665, 2192, 2203) в соотношении ~2,5 : 1. Исчерпывающий кислотный гидролиз I дает N-метилвалин и N-метилизолейцин в соотношении 2,5 : 1 (по данным хроматографии на бумаге); при противоточном распределении I в 90 ячейках с помощью смеси р-рителей петр. эф. + CH_3OH + вода = 10 : 7 : 3 получают кривую, отличную от теоретической; в-во, содержащееся в одной из фракций, сходно с II по т-ре плавления. Обработка I NH_3 в CH_3OH приводит к $(CH_3)_2CHCHOHCON(CH_3)CH(CONH_2)CH(CH_3)_2$, т. пл. 113—115°, образующемуся также из II. Щел. гидролиз I в водн. CH_3OH дает соль карбоновой к-ты (IV): свободную к-ту перегонкой переводят в лактон, сравнение которого с соответствующим лактоном из II методом газо-жидкостной хроматографии показывает, что I является смесью II и III в соотношении 3 : 1. Приведены ИК-спектры I, IV и УФ-спектры I. А. Усов

9Ж299. О конфигурации азотсодержащих соединений. IX. О конфигурации β-диметиламино-β-фенилпропионовой кислоты. Lukeš R., Kloubek J., Kovář J., Bláha K. Zur Konfiguration stickstoffhaltiger Verbindungen. IX. Über die Konfiguration der β-Dimethylamino-β-phenylpropionsäure. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 601—603 (нем.; рез. русск.).—L-(+)- или D-(−)-β-амино-β-фенилпропионовую к-ту, рацемич. форма которой получена гидролизом таксина, алкалоида *Taxus baccata* и конфигурация которой определена уже раньше (см. РЖХим, 1959, № 6, 19284; 1958, № 18, 60814), при помощи HCOOH + HCOH метилировали в L-(+)- или же D-(−)-β-диметиламино-β-

фенилпропионовую к-ту (I). При восстановлении I с $LiAlH_4$ образуется L-(—) или же D-(+)-3-диметиламино-3-фенилпропанол. Восстановлением хлоргидрата DL-I с $LiAlH_4$ в эфире образуется за 15 час. при 20° с 83%-ным выходом 3-диметиламино-3-фенилпропанол (II), т. кип. 124—126°/4 *мм*, $n^{24}D$ 1,5298; йодметилат, т. пл. 159—160° (из сп.-эф.). Бензоилированием II в $CHCl_3$ при 20° получили маслянистый 3-диметиламино-3-фенил-1-бензоилоксипропан; пикрат, т. пл. 148° (из сп.); кислый оксалат, т. пл. 84—86° (из сп.-эф.); йодметилат, т. пл. 140—145° (разл.). Так же как II восстановлением хлоргидрата L-(+)-I [т. пл. 173°, $[\alpha]^{20}D$ +6,1 ± 1,5° (*c* 1,4; сп.)] получили L (—)-3-диметиламино-3-фенилпропанол, т. кип. 131°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5302, $[\alpha]^{23}D$ —24° (*c* 9,6; ацетон); йодметилат, т. пл. 172—173° (из сп.-эф.). $[\alpha]^{24}D$ —3,3° ± 1° (*c* 4,8; сп.). Аналогично восстановлением хлоргидрата D-(—)-I получили D-(+)-диметиламино-3-фенилпропанол, $[\alpha]^{28}D$ +23° (*c* 11,3; ацетон); йодметилат, т. пл. 176° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +5,0° ± 1,5° (*c* 1,8; сп.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1961, 8Ж127. Antonín Emr

9Ж300. **Алкилирование производных глицина в жидком аммиаке. III. Дефталоилирование и N-бензилирование фталоилглицина в жидком аммиаке.** Asami Ryuzo, Shimo Kotaro, Sato Kenji. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, **81**, № 3, 462—464, A32 (японск.).—Металлирование этилового эфира фталоилглицина (I) в жидком NH_3 посредством 1,2 *г-атом* Na, K или же 1,2 моля $NaNH_2$ или KNH_2 с последующим действием 1,4 моля бензилхлорида (II) в течение 20 час. при ~20° приводит к дефталоилированию I с образованием N-бензилфталимида (III), выходы соответственно 20, 26, 41 и 42%, и N,N-дибензилфталимида (IV), выходы соответственно 29, 28, 38 и 31%; при использовании 2,4 моля II (с KNH_2) получены III, выход 25%, и IV, выход 55%; при проведении р-ции в ксилоле (с K) вместо жидкого NH_3 III и IV не образуются, получен фталимид (V), выход 28%. В аналогичных условиях металлирование и последующее бензилирование фталоилглицинамида (VI) так же привело к III и IV (даны металлирующий агент, выход III в %, выход IV в %): Na, 26, 42 (2,4 моля II), $NaNH_2$, 40, 35, KNH_2, 55, 30; металлирование и бензилирование фталоилглицина (VII) так же привело к III и IV [даны металлирующий агент (2,1—2,3 моля), кол-во II в молях, выход III в %, выход IV в %]: Li, 1,6, 9, 26; Na, 1,6, 14, 24; K, 1,6, 22, 10; $LiNH_2$, 1,4, 38, 26; $NaNH_2$, 1,2, 43, 26; $NaNH_2$, 3,3, 10, 46; KNH_2, 1,2, 60, 15; при проведении р-ции в C_6H_6. как и в случае I, не образуются III и IV, получен лишь V, выход 30%. При проведении р-ции при т-ре от —40 до —50° получена N-бензил-*о*-карбамоилгиппуровая к-та (VIII), что объяснено первоначальным аммонолизом I, IV или VII с образованием циклич. системы V с последующим дефталоилированием до фталамида и глицина посредством щел. амидов в жидком NH_3 и дальнейшим бензилированием. Даны исходный продукт, металлирующий агент (1,1 моля или *г-атом*), выход VIII в % (использовано 1,2 моля II); I, Na, 32; I, KNH_2, 65; VI, KNH_2, 60. Р-р 2 *г* I в 40 *мл* жидкого NH_3 оставляют на ~12 час., получают VI, выход 86%, т. пл. 253—255° (из разб. сп.). Сообщ. II см. РЖХим, 1957, № 22, 71793. Л. Я.

9Ж301. **N-(β-пиколил)-глицин, N-(β-пиколил)-β-аминопропионовая кислота и их метилпроизводные.** Wingfield Harvey N., Jr. N-(β-picolyl)glycine, N-(β-picolyl)-β-aminopropionic acid, and their methyl derivatives. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 9, 1671—1672 (англ.).—Синтезированы не описанные в литературе N-(β-пиколил)-глицин (I), N-метил-N-(β-пиколил)-глицин (II), N-(β-пиколил)-β-аминопропионовая к-та (III), N-(β-пиколил)-β-метиламинопропионовая к-та и ее нитрил (IV и IVa). К этиловому эфиру глицина (из 0,1 моля хлоргидрата) в миним. кол-ве воды и спирта добавляют 0,1 моля пиридин-β-карбоксальдегида и смесь гидрируют над скелетным Ni или Pd, фильтрат упаривают и остаток последовательно обрабатывают $(CH_3)_2CO$ и $CHCl_3$, каждый раз упаривая р-р, выделяют этиловый эфир I (масло), выход (неочищ.) 50—60%. Последний омыляют 15%-ной H_2SO_4 48 час. и получают I, т. пл. 209—210° (разл.; из сп.-ацетона); тиогидантоин, т. пл. 176—177° (разл.). Аналогично из 0,2 моля этилового эфира I и 100 *мл* HCOH получают II, выход (неочищ.) почти количественный, т. пл. 175—176°, хлороплатинат, т. пл. 217° (разл.; из водн. сп.). К охлажд. 0,5 моля β-пиколиламина добавляют (2 часа) 0,47 моля $CH_2{=}CHCN$, через несколько дней смесь разгоняют и собирают 3 фракции: 1) т. кип. 95—96°; 2) 165—170°; 3) >170°; фракцию 2 нагревают 20 час. с 15%-ной H_2SO_4, обрабатывают $Ba(OH)_2$, фильтрат концентрируют, обрабатывают $CHCl_3$, водн. слой обрабатывают CO_2, фильтруют и вновь концентрируют. Через несколько недель выпадает III, выход 10—12%, т. пл. ~270° (из абс. сп.-ацетона); хлороплатинат, т. разл. >250° (разл.; из водн. сп.); тиоуреид, т. пл. 174—176° (разл.). К 0,2 моля β-пиколилметиламина в 150 *мл* C_6H_6 добавляют 4—5 кусочков KOH и р-р 0,4 моля $CH_2{=}CHCN$, через 2 дня смесь нагревают несколько дней ~100°, фильтрат разгоняют и получают **IVa**, т. кип. 121—125°/1 *мм*, т. пл. 228° (разл.; из водн. сп.). **IVa** гидролизуют до IV 50%-ной H_2SO_4 и обрабатывают аналогично III, получить IV в кристаллич. виде не удалось, дихлоргидрат IV, т. пл. 205—206°. Е. Левин

9Ж302. **Модельные реакции биосинтеза тироксина. III. Синтез устойчивых хинольных эфиров и их превращение в устойчивые аналоги тироксина.** Matsuura Teruo, Cahnmann H. J. Model reactions for the biosynthesis of thyroxine. III. The synthesis of hindered quinol ethers and their conversion to hindered analogs of thyroxine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 8, 2055—2062 (англ.).—Для подтверждения схемы биосинтеза тироксина из дийодтирозина, предложенной ранее (Johnson T. B., Tewkesbury L. B., Jr, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1942, **28**, 73), проведен синтез ряда устойчивых хинольных эфиров, превращенных в аналоги тироксина. Р-ция протекает по свободно-радикальному механизму. Получены 4-[*п*-(карбэтоксиметил)-фенокси] (I), 4-[*п*-(карбэтоксиэтил)-фенокси] (II), 4-[*п*-(2-карбэтоксиэтил)-фенокси] (III), 4-[2,6-дибром-4-(карбэтоксиметил)-фенокси]- (IV), 4-[2,6-дибром-4-(2-карбэтоксиэтил)-фенокси]- (V), 4-[2,6-дибром-4-(2-карбоксиэтил)-фенокси]- (VI), 4-[2,6-дийод-4-(2-карбэтоксиметил)-фенокси]- (VII), 4-[2,6-дийод-4-(2-карбэтоксиэтил)-фенокси]- (VIII) и 4-[2,6-дийод-4-(2-карбоксиэтил)-фенокси]-2,4,6-три-трет-бутил-2,5-циклогексадиен-1-он (IX). Из 30 ммолей этилового эфира (ЭЭ) *п*-оксифенилуксусной к-ты (X) в $CHCl_3$ и 3,09 *мл* Br_2 в 20 *мл* $CHCl_3$ синтезируют ЭЭ 3,5-дибром-4-оксифенилуксусной к-ты (XI), выход 88%, т. пл. 106—108° (из бзл.-*изо*-октана). Аналогично из X и Br_2 получают ЭЭ 3-(3,5-дибром-4-оксифенил)-пропионовой к-ты (XII), выход 78%, т. пл. 47—48° (из эф.-*н*-пентана). Насыщение HCl 36,4 ммоля 3,5-дийод-4-оксифенилуксусной к-ты в абс. C_2H_5OH приводит к ЭЭ 3,5-дийод-4-оксифенилуксусной к-ты (XIII), выход 94%, т. пл. 121—122° (из водн. сп.). В таких же условиях из 3-(3,5-дийод-4-оксифенил)-пропионовой к-ты (XIV) синтезируют ее ЭЭ (XV), выход 89%, т. пл. 86—87° (из водн. сп.). К 15 ммолям 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (XVI) в 200 *мл* C_6H_6 добавляют 46 ммолей $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,15 моля KOH в 75 *мл* воды (перемешивание 2 часа). К бензольному слою добавляют 7,4 ммоля 0,3 *M* р-ра X в C_6H_6 до бледно-зеленого цвета и затем 23 ммоля $K_3[Fe(CN)_6]$ и 71 ммоль KOH в 50 *мл* воды, через 2 часа к бензольному слою вновь добавляют 2,7 ммоля X и затем $K_3[Fe(CN)_6]$ и 2,5 ммоля X, через 5 час. реакционную смесь упаривают в вакууме и выделяют I, выход 55%,

т. пл. 65—67° (из CH_3OH). С меньшим выходом I получают из 10 ммолей 4-бром-2,4,6-три-*трет*-бутил-2,5-циклогексадиен-1-она и 10 ммолей Na-соли X. Аналогично I синтезируют следующие в-ва (здесь и далее даются названия и кол-ва реагентов, выход в %, т. пл. в °С): II — из 20 ммолей **XVI**, 100 *мл*, 50 *мл* и 50 *мл* 20%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ и 11%-ного KOH, 0,4 *M* X (9,9; 4,2 и 2,6 ммоля), 65; 32,5—33,5; **III** — из 20 ммолей **XVI**, 10 ммолей 3-(*n*-оксифенил)-пропионовой к-ты (XVII) в 20 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* этилацетата (ЭА), 62; 111—113 (из разб. CH_3OH); **IV** — из 20 ммолей **XVI**, 10; 5 и 3,6 ммолей **XI** в 50 *мл* C_6H_6; 67, 89,5—90,5 (из пентана); **V** — из 20 ммолей **XVI**, 17,8 ммолей **XII** в C_6H_6; 74, 103—104 (из *н*-пентана); **VI** — из 40 ммолей **XVI**, 20 ммолей 3-(3,5-дибром-4-оксифенил)-пропионовой к-ты (полученной из 30 ммолей **XVII** в 150 *мл* воды и 3,09 *мл* Br_2 в 40 *мл* 20%-ного KBr) в 50 *мл* эфира; 68; 119 (разл.; из 90%-ного CH_3OH); **VII** — из 20 ммолей **XVI**, 10 ммолей **XIII** в 50 *мл* C_6H_6; 62, 89—90 (разл.); **VIII** — из 20 ммолей **XVI**, 10 ммолей **XV** в 50 *мл* ЭА; 90; 97 (разл.); **IX** — из 20 ммолей **XVI**, 10 ммолей **XIV** в 60 *мл* ЭА; 26; 114 (разл.). При нагревании (160—190°) 3 ммолей I образуется реакционная смесь, которую фракционируют разгонкой в вакууме, фракцию 180—210° нагревают с 2 *мл* 2 н. NaOH и 10 *мл* C_2H_5OH и приходят к 3′,5′-ди-*трет*-бутилтироацетату Na (XVIII), выход 51%. Пиролизом (165—190°), а также кислотным катализом (в присутствии β-нафталинсульфокислоты) III получают 3,5-ди-*трет*-бутилпропионовую к-ту (XIX). Аналогично **XIX** из **VI** (165—170°) образуется 3,5-дибром-3′,5′-ди-*трет*-бутилпропионовая к-та (XX). Приведены условия и результаты разложения пиролизом и кислотным катализом IX, а также спонтанного разложения **VII**. Указаны данные ИК-спектров для I—IX, **XVIII** и **XX**, УФ-спектра для I, величины R_f для **XVIII** и **XX**. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 5С351. Е. Левин

9Ж303. **N-Трифторацетиламинокислоты. XVII. N-ТФА-L-аспарагил-α-пептиды из ангидрида N-ТФА-L-аспарагиновой кислоты.** Weygand Friedrich, Adermann Gerhard. N-Trifluoracetyl-aminosäuren. XVII. N-TFA-L-Asparagyl-α-peptide aus N-TFA-L-Asparaginsäure-anhydrid. «Chem. Ber.», 1960, **93**, № 10, 2334—2339 (нем.).—Конденсацией ангидрида N-трифторацетил (ТФА)-аспарагиновой к-ты (I) (все аминокислоты L-ряда) с этиловым эфиром глицина (II), метиловым эфиром аланина (III), метиловым эфиром серина (IV), этиловым эфиром фенилаланина (V), этиловым эфиром валина (VI), метиловым эфиром лейцина (VII), диэтиловым эфиром аспарагиновой к-ты (VIII), диэтиловым эфиром глутаминовой к-ты (IX) и этиловым эфиром тирозина (X) при ~20° получены эфиры N-ТФА-аспарагилпептидов с II—X (соответственно XI—XIX). В случае XI строение доказывалось выделением из него аспарагил-α-глицина (XX). Из XI действием PCl_5 с последующей обработкой жидким NH_3 получены α-трифторацетамино-N - карбэтоксиметилсукцинимид (XXI). 18 *г* I в 100 *мл* смеси тетрагидрофуран (ТГФ)-эфир (1 : 1) обрабатывают 9 *г* II, через 1 час упаривают, в-во растворяют в 250 *мл* абс. спирта, добавляют $(C_6H_{11})_2NH$ в спирте и выделяют дициклогексиламмониевую соль XI, т. пл. 191—193° (CH_3OH — диизопропиловый эфир). Обработкой дауэкс-50 (H′-форма) выделяют XI, выход 20,5%, т. пл. 135—137° (ацетон + + эфир + петр. эф.); $[\alpha]^{24}D$ —44,1° (*c* 0,43; абс. сп.). 1,4 *г* хлоргидрата III в 15 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 1 *г* $N(C_2H_5)_3$, добавляют 30 *мл* ТГФ, и в фильтрат при 0° вносят 2,11 *г* I, через 12 час. упаривают, в-во растворяют в 20 *мл* ТГФ, добавляют 1,8 *г* $(C_6H_{11})_2NH$ и получают дициклогексиламмониевую соль **XII**, т. пл. 196—198°; из соли выделяют **XII**, выход 19,1%, т. пл. 143—145°, $[\alpha]^{24}D$ —47,3° (*c* 0,39; абс. сп.). К IV (из 3,11 *г* хлоргидрата IV) в 50 *мл* ТГФ приливают р-р 4,22 *г* I в 20 *мл* ТГФ, через 36 час. фильтрат упаривают и выделяют **XIII** в виде соли, т. пл. 172—176° и из нее **XIII**, выход 9,1%, т. пл. 143—145°, $[\alpha]^{22}D$ —23,9° (*c* 0,42; абс. сп.). Аналогично синтезированы **XIV—XIX**; ниже перечисляются в-ва, выходы в %, т. пл. в °С, $[\alpha]D$ в абс. сп. и т. пл. в °С дициклогексиламмониевой соли: **XIV**; 14,9; 162—164 (ацетон + эф. + + петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —24,7 (*c* 0,39); 162—190; **XV**, 16,9; 121—123 (вода со сп.); $[\alpha]^{23}D$ —50,2 (*c* 0,43); 195—197; **XVI**; 8,4; 116—118, $[\alpha]^{24}D$ —54,4 (*c* 0,37); 163—165; **XVII**, 21,2; 103—105 (вода со сп.), $[\alpha]^{25}D$ —35,2 (*c* 0,41); 165—167 (вода со сп.); **XVIII**, 25,3; 126—128 (из воды), $[\alpha]^{22}D$ —28,6 (*c* 0,4), 152—155; **XIX**, 11,9; 175—177 (сп. + + эф. + петр. эф. и из воды), $[\alpha]^{22}D$ —19,8 (*c* 0,4), 176—178 (сп. + эф.). 1,5 *г* XI оставляют на 4 часа в 75 *мл* 0,2 н. $Ba(OH)_2$, пропускают через смолу дауэкс-50, промывают 4 *л* воды, элюируют 1 н. CH_3-COOH, упаривают до объема 15 *мл* и добавлением спирта получают **XX**, выход 66%, т. пл. 182—184°. **XI** обрабатывают 0,2 н. $Ba(OH)_2$, подкисляют 0,2 н. H_2SO_4, центрифугируют, упаривают, получают **XX**, выход 83%, т. пл. 183—185°; $[\alpha]^{22}D$ +36,2° (*c* 0,437; вода + + 1 моль HCl). 0,7 *г* **XI** в 10 *мл* ТГФ обрабатывают 0,5 *г* PCl_5 при —5—0°, через 2 часа упаривают, промывают петр. эфиром, растворяют в ТГФ, при —60° обрабатывают 0,5 *мл* жидкого NH_3 и получают **XXI**, выход 23%, т. пл. 93—95° (из разб. сп. или воды). 4,71 *г* **XI**, 2,25 *г* $N(C_2H_5)_3$ и 3,6 *г* $ClCH_2CN$ нагревают 2 часа при 70°, упаривают, извлекают 200 *мл* этилацетата при нагревании, упаривают и получают **XXI**, выход 34%. 13,5 *г* аспарагина перемешивают с 18,8 *мл* $CF_3 \cdot CO \cdot SC_2H_5$ в 90 *мл* 1 н. NaOH, через 48 час. нейтрализуют конц. HCl и получают N-ТФА-аспарагин (XXIII), выход 61%, т. пл. 160—162°; $[\alpha]^{22}D$ —11,7° (*c* 0,54; абс. сп.). К 4,9 *г* неочищ. цианметилового эфира **XXIII** в 25 *мл* абс. ТГФ прибавляют 1,9 *г* **II**, через 15 час. фильтруют (~20°), получают этиловый эфир N-ТФА-аспарагинилглицина, выход 35%, т. пл. 176—178° (сп. + петр. эф.); $[\alpha]^{21}D$ —34,9° (*c* 0,408; абс. сп.). Сообщение XVI см. РЖХим, 1961, 4Ж336. В. Максимов

9Ж304. **К вопросу о синтезе полипептидов путем реакции амидов с алкоголятами.** Вихтерле О., Экснер О. «Collect. Czechosl. chem. Communs.», 1960, **25**, № 5, 1371—1376 (рез. нем.).—По данным авторов в условиях, описанных Бреслером С. Е. и Селезневой Н. А. (Ж. общ. химии, 1950, **20**, 356), для р-ций C_2H_5OH с CH_3ONH_2 (I) в присутствии C_2H_5ONa образуется не N-этилацетамид, а CH_3COONa (II), $CH_3COOC_2H_5$, NH_3 и регенерируется часть **I**. При взаимодействии I с бутилатом Na в бутаноле образуется NH_3, **II** и уксуснобутиловый эфир. Е. Левин

9Ж305. **Исследование полипептидов. XVII. Синтез амидов трех ацилтридекапептидов, обладающих высокой меланофорной активностью in vitro.** Hofmann Klaus, Yajima Haruaki, Schwartz Eleanore T. Studies on polypeptides. XVII. The synthesis of three acyltridecapeptide amides possessing a high level of melanocyte-expanding activity in vitro. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3732—3737 (англ.).—Продолжено исследование зависимости биологич. активности меланофорного гормона (α-МФГ) от длины и строения пептидов. Синтезированы: амид карбобензокси (кбз) -сер.-тир.-сер.-мет.-глутаминил-гис.-фал.-арг.-трип.-глиц.-N^{ε}-тозил-лиз.-прол.-валина (I); α-МФГ, у которого вместо кбз-группы стоит CH_3CO (II); II, у которого вместо N^{ε}-тозильной группы стоит формильная (III). Гидролизаты I, II, III проанилизированы хроматографически, III — также по Штейну и Муру. К р-ру 458 *мг* гидразида кбз-сер.-тир.-сер.-мет.-глутамина (IV) пептид) в 23 *мл* 2 н. HCl и 23 *мл* воды, при 0°, добавляют 42 *мг* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды, а затем 8 *мл* насыщ. р-ра NaCl (0°), через 10 мин. отделяют азид IV (V), выход 136 *мг*. 130 *мг* V прибавляют к 193 *мг* амида гис.-фал.-арг.-трип.-глиц.-N^{ε}-тозил-лиз. -прол.- валина

(VI) (в виде диацетата дигидрата) в 10 *мл* диметилформамида (ДМФА) с 0,02 *мл* $N(C_2H_5)_3$. Через 96 час. (0—3°) добавляют 60 *мг* V, через 48 час. упаривают в токе N_2 и очищают методом противоточного распределения в системе C_4H_9OH + 10%-ная CH_3COOH и электрофорезом, выход I 145 *мг*, $[\alpha]^{26}D$ —24,6° (*c* 0,7; лед. CH_3COOH). 150 *мг* гидразида ацетил-сер.-тир.-сер.-мет.-глутамина (VII пептид) в 5 *мл* 1 н. HCl превращают в азид VII (VIII), обработкой 15 *мг* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды при 0° и конденсируют с 0,1 *г* VI и 0,01 *мл* $N(C_2H_5)_3$ в 5 *мл* диметилформамида через 68 час. (0—3°), прибавляют еще 30 *мг* VIII и оставляют еще на 52 часа при 0—3°. После упаривания остаток растирают с эфиром и получают 180 *мг* в-ва с активностью $5,4 \cdot 10^8$ *м.е./г*. Его очищают методом противоточного распределения и двукратным препаративным электрофорезом в 0,1 *M* пиридинацетате при pH 5,1 и получают II, $[\alpha]^{26}D$ —40,8° (*c* 0,5; 10%-ная CH_3COOH). 323 *мг* VIII конденсируют с 234 *мг* амида гис.-фал.-арг.-трип.-глиц.-N^{ε}-формил-лиз.-прол.-валина в 10 *мл* ДМФА и 0,028 *мл* $N(C_2H_5)_3$, через 120 час. добавляют 2 *мл* $HSCH_2COOH$ и оставляют при 37° под N_2 на 72 часа, упаривают, очищают противоточным распределением и получают III, выход 156 *мг*; $[\alpha]^{25}D$ —43,8° (*c* 0,6; 10%-ная CH_3COOH). Ниже перечисляются *м.е./г.* для I, II, III: $1,5 \cdot 10^8$, $2,0 \cdot 10^9$, $0,6—2,2 \cdot 10^{10}$. Все аминокислоты L-формы. Сообщение XVI см. РЖХим, 1961, 7Ж300.

В. Максимов

9Ж306. **О пептидах. XVI. Глицил-L-валилглицил-L-аланилглицил-L-тирозин.** Zahn Helmut, La France Norman H. Über Peptide. XVI. Glycyl-L-valyl-glycyl-L-alanyl-glycyl-L-tyrosin. «Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.», 1960, 319, 143—150 (нем.; рез. англ.).— Синтезирован глиц.-L-вал.-глиц.-L-ал.-глиц.-L-тирозин (I) методом смешанных ангидридов из карбобензокси (кбз)-глиц-L-вал.-глицина (II) и L-ал.-глиц.-L-тирозина (III). I использован для идентификации пептида (IV), выделенного из химотрипсинового гидролизата фиброина шелка (см. РЖХимБх, 1956, № 10, 9430). I и IV имеют одинаковые R_f в 2 системах р-рителей (А — *втор*-C_4H_9OH : HCOOH : H_2O, 75 : 15 : 10 и лутидин : коллидин, 1 : 1), но ведут себя различно при электрофорезе на бумаге (7000 *в*, 14 *ма*, HCOOH : CH_3COOH, pH 1,9). Сделан вывод, что IV состоит более чем из 6 аминокислотных остатков. К 0,2 моля гидразида кбз-глицина(см. Erlanger B. F., Brand E., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3508) в 240 *мл* лед. CH_3COOH, 96 *мл* 5 н. HCl и 1 *л* воды при —5° прибавляют по каплям водн. р-р 0,26 моля $NaNO_2$ при перемешивании. Азид экстрагируют 1 *л* эфира, р-р промывают, быстро сушат и фильтрат добавляют к сухому эфирному р-ру 0,2 моля этилового эфира L-валина. Через 36 час. (~20°) р-р упаривают и получают этиловый эфир кбз-глиц.-L-валина (V), выход 75% (масло). 0,15 моля V в 200 *мл* спирта нагревают 1 час с 20 *г* 93%-ного гидразина и оставляют на 20 час. (~20°). Р-р упаривают вдвое, выпадает гидразид кбз-глиц.-L-валина (VI), выход 42,5%, т. пл. 190—191° (из сп.-эф. и затем воды), $[\alpha]^{25}D$ —19±0,5° (*c* 2; лед. CH_3COOH). Азид, полученный из 60 молей VI и 70 ммолей $NaNO_2$, в этилацетате-эфире (1 : 1) смешивают с 100 ммолями этилового эфира глицина. Через 24 часа при ~20° и 12 час. при 0° выделяют этиловый эфир кбз-глиц.-L-вал.-глицина (VII), выход 80,5%, т. пл. 163—165° (из этилацетата и эф.), $[\alpha]^{25}D$ —36±0,5° (*c* 2; лед. CH_3COOH). После омыления 30 ммолей VII 18 *мл* 2 н. NaOH в 225 *мл* CH_3OH (1 час, 37°) р-р подкисляют 2 н. HCl и упаривают; получают II, выход 68%, т. пл. 189—191° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ —9,5±0,5° (*c* 1; ацетон), $[\alpha]^{25}D$ —31,5±0,5° (*c* 1; 0,05 н. NaOH), R_f 0,46 (Б — *втор*-C_4H_9OH + 10%-ный NH_4OH, 85 : 15). После гидрирования 6 ммолей II в 100 *мл* CH_3OH (с несколькими каплями лед. CH_3COOH) над Pd (из 1 *г* $PdCl_2$) фильтрат упаривают и получают глиц.-L-вал.-глицин (VIII), выход 86%, т. пл. 222—226° (разл.; из сп.-вода, 4 : 1); $[\alpha]^{25}D$ —43,5° (*c* 2; вода), R_f 0,28 (А), 0,66 (80% фенол — В), p*K* (NH_3^+) 8,02 p*K* (COOH) 3,45. Из 45 ммолей гидразида кбз-L-ал.-глицина (Smith E. C., Bergmann M., J. Biol. Chem., 1944, 153, 627) в 100 *мл* лед. CH_3COOH, 25 *мл* конц. HCl и 350 *мл* H_2O добавлением 50 ммолей $NaNO_2$ при —5° готовят азид, который извлекают в 750 *мл* этилацетата и смешивают с р-ром 50 ммолей хлоргидрата бензилового эфира L-тирозина, 50 ммолей $(C_2H_5)_3N$ в $CHCl_3$. Смесь оставляют на 24 часа и затем упариванием получают бензиловый эфир кбз-L-ал.-глиц.-L-тирозина (IX), выход 67% (сироп). Гидрированием 30 ммолей IX в 100 *мл* спирта над Pd получают полугидрат III, выход 78% (неочищ.), т. пл. 202—204° (из водн. сп.) и 220—230° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +53,0° (*c* 2; вода), R_f 0,36 (А), 0,73 (В), p*K* (фенольный OH) 9,78, p*K* (NH_3^+) 7,92, p*K* (COOH) 3,15. К смеси 6 ммолей II в 150 *мл* тетрагидрофурана и 6 ммолей $(C_2H_5)_3N$ при —10° прибавляют при перемешивании 6 ммолей $ClCOOC_2H_5$. Через 10 мин. к фильтрату медленно добавляют р-р 6,3 ммоля III в 12,6 *мл* I NaOH (pH 8,0°). Через 2 часа (20°) добавляют эфир, водн. слой отделяют, подкисляют и получают кбз-глиц.-L-вал.глиц.-L-ал.-глиц.-L-тирозин (X), выход 83% (масло), R_f 0,24 (Б), 5 ммолей X в 100 *мл* 50%-ного спирта (с несколькими каплями лед. CH_3COOH) гидрируют над Pd-чернью при 40°. Фильтрат упаривают в вакууме, получают полугидрат I, выход 79%, т. пл. 206—208° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —18,25° (*c* 2; вода), R_f 0,32 (А), 0,94 (В); p*K* (фенольный OH) 9,8, p*K* (NH_3^+) 7,75, p*K* (COOH) 3,32. Для I, III и VIII приведены ИК-спектры. Сообщение XV см. РЖХим, 1961, 7Ж297.

М. Коновалова

9Ж307. **Реакционная способность эфиров аминокислот как моделей аминоацилированной РНК. II.** Zachau Hans Georg, Karau Wolfgang. Reaktionsfähige Aminosäureester als Modelle der Aminoacyl-ribonucleinsäure. II. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1830—1839 (нем.).—С целью выяснения влияния циклич. кислорода и соседней 3′(2′)-гидроксильной группы рибозы на характер связи РНК-аминокислота в аминоацилированной растворимой РНК (см. сообщение I РЖХим, 1961, 5Ж387) синтезированы O-R-производные 3-окситетрагидрофурана (I), циклопентанола (II), *цис*-(III) и *транс*-3,4-диокситетрагидрофурана (IV), *цис*-(V) и *транс*-1,2-диоксициклопентана (VI) [где R Iа—VIа ацетил, Iб—VIб глицил, Iв—VIв валил, Iг—VIг карбобензокси(кбз)-глицил, Iд—VIд кбз-валил] и изучена кинетика их р-ции омыления и р-ции с NH_2OH. Показано, что наличие циклич. кислорода значительно увеличивает реакционную способность эфиров. Благодаря влиянию соседней с эфирной связью гидроксильной группы эфиры III—VI омыляются и реагируют с NH_2OH значительно легче, чем эфиры I и II, при этом влияние *цис*-гидроксила более существенно, чем *транс*-гидроксила. По мнению авторов, последнее обстоятельство объясняется возникновением карбониевого иона при образовании водородной связи между карбонильным кислородом и гидроксилом, что облегчает нуклеофильную атаку. Установлено, что эфиры глицина более реакционноспособны, чем валина и CH_3COOH. 70 *г* 2,5-дигидрофурана окисляют надмуравьиной к-той (Org. Syntheses, 1948, 28, 35) образовавшийся эфир омыляют, р-р нейтрализуют CH_3COOH, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют диоксаном и IV перегоняют при 180—185° (т-ра бани)/17 *мм*, выход IV 33%. Аналогично получают из мезоэритрита III (РЖХим, 1958, № 2, 4508), перегоняют при 160—170° (т-ра бани)/0,2 *мм*, выход 51%. V и VI получают из циклопентана по описанному методу (Owen L. N., Smith P. N., J. Chem. Soc., 1952, 4026). Для получения Iг—VIг и Iд—IVд соответствующую кбз-аминокислоту и N,N′-карбонилдиимидазол (в соотношении 1 : 1,1) кипятят 1 час в 30 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ), прибавляют

I—VI (1,1 моля на 1 моль кбз-аминокислоты) в 10 *мл* ТГФ, кипятят 1 час, сгущают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* $CHCl_3$, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и пропускают через кизельгуровую колонку, в-ва вымывают смесью ацетон-$CHCl_3$ (15 : 85); в идентичности эфиров убеждаются с помощью тонкослойной хроматографии (Dünnschicht Chromatographie) [система $CHCl_3$-ацетон (85 : 15)], хроматограммы проявляют по описанному методу (Rydon H. N. Smith P. W. G., Nature, 1952, 169, 922). Фракции, содержащие моноэфиры, упаривают в вакууме; ниже перечисляются название в-ва, выход в %, т. пл. в °С: **Iг** 89 (масло), **Iд** 91 (масло), **IIг** 81 (масло), **IIд** 30 (масло), **IIIг** 32, 71 (из бзл.-петр. эф.), **IIIд** 61 (масло), **IVг** 31, 66 (из толуола), **IVд** 52 (масло), **Vг** 41, 63,5—65 (из бзл.-петр. эф.), **VIг** 60 (масло). 4 ммоля кбз-глицина и 4,8 ммоля **IV** оставляют на 24 часа с 3 ммолями дициклогексилкарбодиимида в 7 *мл* сухого пиридина при ~20°, р-р упаривают в вакууме, остаток промывают петр. эфиром, растворяют в $CHCl_3$ и хроматографируют вышеописанным способом, выход **IVг** 40%. 1 *г* **Iг—VIг** и **Iд—IVд** гидрируют в 10 *мл* лед. CH_3COOH над PtO_2, CH_3COOH удаляют вымораживанием, остаток растворяют в спирте, прибавляют спирт. р-р щавелевой к-ты и оксалаты **Iб—VIб** и **Iв—IVв** высаживают эфиром и перекристаллизовывают (из сп.-эф.), выход 40—90%, т. пл. **Iб** 143—144°, **Iв** 142—143°, **IIб** 165—167°, **IIв** 165—167°, **IIIб** 146—147°, **IIIв** 119°, **IVб** 136—137°, **IVв** 136°, **Vб** 160—161°, **VIб** 135—137°. **Iа**, **IIIа** и **IVа** получают взаимодействием CH_3COCl с **I**, **III** и **IV** в ТГФ, т. кип. **Iа** 62°/12 *мм*, **IIIа** 82—83°/0,5 *мм*, **IVа** 86—97°/0,3 *мм*. 40 μ моля эфира **I—VI** омыляют в атмосфере N_2 при pH 9,8, за ходом гидролиза следят с помощью титрования; $k \times 10^{-4}$ (в сек.$^{-1}$) и время полураспада (в мин.) равно 1,5 и 75 для **Iб**, 10 и 11 для **IIIб**, 1,2 и 100 для **IIIв**, 3,4 и 35 для **IVб**, 0,43 и 270 для **IVв**, 1,5 и 77 для **Vб** и 1,2 и 94 для **VIб** (для остальных эфиров данные не могли быть получены с достаточной точностью вследствие крайне высокой или крайне малой скорости гидролиза). Гидроксамовая р-ция эфиров **I—VI** изучалась в описанных условиях (см. сообщение I) $k \times 10^{-4}$ (в сек.$^{-1}$) и время полураспада (в мин.) при pH 6 и 0 равно 9,5 и 12 для **IIIб** 0,6 и 190 для **IIIв**, 3,2 и 37 для **IVб**, при pH 6 и 35° 10 и 11 для **Iб**, 7,1 и 16 для **IIIа**, 230 и 0,51 для **IIIб**, 14 и 8,3 для **IIIв**, 2,7 и 42 для **IVа**, 77 и 1,5 для **IVб**, 6,1 и 19 для **IVв**, 5,9 и 20 для **Vб** и 6,2 и 19 для **VIб**, при pH 8 и 35° 5,1 и 22 для **Iа**, 71 и 1,6 для **Iб**, 3,1 и 37 для **Iв**, 3,2 и 36 для **IIб**, 34 и 3,4 для **IVа**, 20 и 5,7 для **IVв**, 31 и 3,7 для **VIб**.

А. Богданов

9Ж308. **Упрощенные методы синтеза глицеридов.** Hartman. Uproszczone metody syntezy glicerydów. «Wiadom. chem.», 1960, 14, № 7, 425—432 (польск.; рез. англ.).—Обзор методов по синтезам глицеридов, α,β-диглицеридов и β-моноглицеридов. Библ. 22 назв.

А. Краевский

9Ж309. **Полиацетиленовые соединения. XXVII. Строение и синтез одного полиина из видов *Matricaria*.** Bohlmann Ferdinand, Bornowski Hans, Herbst Peter. Polyacetylenverbindungen. XXVII. Konstitution und Synthese eines Polyins aus *Matricaria*-Arten. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 1931—1937 (нем.).—Из корней *Matricaria chamomilla* L. и *M. discoidea* DC. выделен ацетат тридекадиин-9,11-триен-3,5,7-ола-1 (**I**), названный авторами «хамомилла-эфир». Строение **I** установлено с помощью хим. превращений, спектральных исследований и его синтеза. При гидрировании **I** получают ацетат *н*-тридеканола (**II**), а при озонировании тридекадиин-2,4-триен-3,5,7-ола-1 (**III**) выделяют гексадиин-2,4-карбоновую-1 к-ту (**IV**). Для синтеза **I** исходный октадиин-4,6-ен-2-аль-1 (**V**) переводят в ацеталь (**VI**), который конденсируют с $CH_2{=}CHOR$. Полученный при этом эфироацеталь (**VII**) гидролизуют в кислой среде в декадиин-6,8-диен-2,4-аль-1 (**VIII**). Последний вводят в р-цию Виттига с фосфониевой солью (γ-бромпропил)-тетрагидропиранилового-2 эфира [$RO(CH_2)_3P(C_6H_5)_3$, здесь и всюду далее R = тетрагидропиранил-2)] (**IX**) и продукт конденсации расщепляют в **III**, который ацетилируют в **I**, идентичный природному соединению. ИК-спектрами и условиями синтеза определена конфигурация **I** как полностью *транс*. Для изучения физ. свойств соединения с противоположной хромофорной системой авторами получен ацетат тридекадиин-3,5-триен-7,9,11-ола-1 (**X**). Из $(C_6H_5)_3PHBr$ (**XI**) и пентен-2-ин-4-оля-1 (**XII**) по р-ции Виттига получают нонатриен-3,5,7-ин-1 (**XIII**), который конденсируют с ацетатом бутин-3-ола-1 (**XIV**) с одновременным окислением. При этом получают смесь **X**, октадекадиин-8,10-гексатриен-2,4,6,12,14,16 (**XV**), диацетата октадиин-3,5-диола-1,8 (**XVI**), разделяемую хроматографированием на Al_2O_3. 3 *кг* корней *M. discoidea* DC. извлекают смесью эфир + петр. эфир (1 : 1) и упаривают. Остаток извлекают петр. эфиром и фильтруют через 250 *г* Al_2O_3. Элюат подвергают повторному хроматографированию [вымывание производят смесью петр. эфир + эфир (30 : 1)]. Получают масло, содержащее согласно УФ-спектру 0,2 *г* **I**. Из петр. эфира получают 25 *мг* **I**, т. пл. 65—66,5°. 1,5 *г* масла, содержащего 0,15 *г* **I**, растворяют в 40 *мл* CH_3OH и выдерживают 2 часа с 1 *г* KOH в 10 *мл* воды. Затем к смеси прибавляют воду, извлекают эфиром и хроматографируют на 50 *г* Al_2O_3 (вымывание производят эфиром). Получают **III**, выход 70 *мг*, т. пл. 86,5° (из эф. + + петр. эф.). 15 *мг* **III** в 5 *мл* лед. CH_3COOH озонируют при 0°, упаривают, озонид растворяют в 0,5 *мл* диоксана и нагревают с 2 *мл* 10%-ной H_2O_2 (15 мин., 80°) и подвергают обычной обработке. Получают **IV**, которая с CH_2N_2 дает метиловый эфир 4-пропинилтеразолкарбоновой-3 к-ты (**IVа**), выход 2,3 *мг*, т. пл. 99° (из эф.). 8 *мг* **I** в 5 *мл* CH_3COOH гидрируют над PtO_2 в **II**; при нагревании **I** с малеиновым ангидридом в C_6H_6 (2 часа, 90°) получают соответствующий аддукт (**Iа**). Р-р 2,7 *г* **V** (РЖХим, 1959, № 5, 15562) в 8 *мл* $CH(OC_2H_5)_3$ выдерживают 24 часа при ~20° с 2 *мл* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 8 *мл* CH_3OH, затем извлекают эфиром, упаривают. Получают **VI**, выход 3,95 *г*, т. кип. 102° (т-ра бани)/0,01 *мм*. 3,9 *г* **VI** смешивают с 0,3 *мл* 10%-ного р-ра $ZnCl_2$ в CH_3COOH и постепенно прибавляют при 40—45° и перемешивании 2 *г* $CH_2{=}CHOC_2H_5$, выдерживают 1 час при 45°, разбавляют эфиром и промывают разб. NaOH. Остаток после удаления р-рителя перегоняют, получают **VII**, выход 2,8 *г*, т. кип. 140° (т-ра бани)/0,01 *мм*. Р-р 2,6 *г* **VII** в 50 *мл* диоксана, 10 *мл* воды и 1 *мл* 85%-ной H_3PO_4 нагревают (3 часа, 100°) в присутствии следов гидрохинона в атмосфере N_2. Охлажд. реакционную смесь выливают на лед, нейтрализуют, извлекают эфиром и хроматографируют на Al_2O_3 (вымывают смесью петр. эф. + эф., 10 : 1). Получают **VIII**, выход 1,1 *г*, т. пл. 140° (из эф. + петр. эф.). К 10 *г* дигидропирана прибавляют при перемешивании 2 капли $POCl_3$ и 13,9 *г* 3-бромпропанола-1. После охлаждения реакционную смесь перегоняют при 111—112° (т-ра бани)/ /12 *мм*, растворяют в петр. эфире и фильтруют через Al_2O_3. После удаления р-рителя получают бромэфир $RO(CH_2)_3Br$, выход 14,4 *г*. 5 *г* бромэфира, нагревают с 6,5 *г* трифенилфосфина в 50 *мл* абс. эфира (36 час., 100°, в трубке). Полученный неочищ. **IX** кипятят с C_6H_6 и сушат 4 часа при 120° в вакууме, выход чистого **IX** 3 *г*, т. пл. 238° (разл.). 1,11 *г* **IX** в 40 *мл* абс. эфира смешивают с 2,6 *мл* 1,2 н. эфирного р-ра *н*-C_4H_9Li, через 10 мин. прибавляют р-р 220 *мг* **VIII** в 20 *мл* абс. эфира и кипятят 3 часа. Образовавшийся осадок растворяют в 10 *мл* CH_3OH и 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром, нейтрализуют $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 25 *мл* CH_3OH и оставляют с 7 *мл* разб. H_2SO_4 на 15 час. при ~20°. Реакционную смесь нейтрализуют $NaHCO_3$, упаривают, разбавляют водой, извлекают эфиром, сушат и упарива-

ют. Р-р остатка в петр. эфире-эфире (1 : 1) фильтруют через Al_2O_3. Получают III, выход 0,2 г, III ацетилируют 10 мл $(CH_3CO)_2O$ (2 часа, ~100°) в I. Выход 0,1 г, т. пл. 68,5° (из петр. эф.). ИК-спектры I и природного соединения полностью идентичны. 20 г XI размельчают в 120 мл эфира, смешивают с 0,045 моля н-C_4H_9Li в эфире, перемешивают 1 час и к полученному члену $ROCH_2CH_2CH=P(C_2H_5)_3$ прибавляют 3 г XII в 40 мл абс. эфира. Реакционную смесь перемешивают 1 час, фильтруют и остаток перегоняют. Получают XIII, выход 50%, т. кип. 50° (т-ра бани)/0,01 мм. 1,2 г XIII смешивают с 10 г XIV в 150 мл CH_3OH, с 20 г CuCl, 60 г NH_4Cl в 150 мл воды и устанавливают pH 4,5. После 4 час. встряхивания с O_2 реакционную смесь разбавляют водой, извлекают эфиром, упаривают и остаток хроматографируют на Al_2O_3. При вымывании петр. эфиром получают XV, выход 60 мг, т. пл. 143—146° (разл.; из петр. эф.). При использовании смеси петр. эфир + эфир (4 : 1) получают X, выход 1 г, т. пл. 82,5° (из петр. эф.); омыляется метанольным р-ром KOH в соответствующую к-ту, т. пл. 90—91° (из эф.+ петр. эф.). Из эфирного элюата выделяют XVI, выход 4 г, т. пл. 61,5° (из CH_3OH-эф.). Приведены λ(макс.) УФ-спектров для природных и синтетич. I, Ia, III, VI, VIII, X, XIII—XV, а также ИК-спектры I, IVa, VIII, XIII, X. Часть XXVI см. РЖХим, 1960, № 23, 92534. Г. С.

9Ж310. Полиацетиленовые соединения. XXVIII. О полиинах *Anthemideae* L. Bohlmann Ferdinand, Arndt Christian, Bornowski Hans. Polyacetylenverbindungen. XXVIII. Über weitere Polyine aus dem Tribus *Anthemideae* L. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 1937—1944 (нем.).—Из корней *Artemisia pontica* L. экстракцией и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют полиин, названный авторами «понтика-эпоксид» $C_{13}H_{10}O$ (I). УФ-спектр I показал наличие трииненового хромофора, а ИК-спектр — кислородной функции. Для установления структуры I гидролизуют в тридекатриин-7,9,11-диен-1,5-диол-3,4 (II), который подвергается двойной аллильной перегруппировке в тридекатриин-7,9,11-диен-3,5-диол-1,2 (III). При расщеплении II и III HJO_4 получают декатриин-4,6,8-ен-2-аль-1 (IV), гидрируемый в н-деканол, HCHO и $CH_2=CHCHO$. На основании данных результатов для I предложена структура тридекатриин-7,9,11-ен-1-эпоксида-3,4. Из корней *Tanacetum vulgare* L. теми же методами выделяют I, тиофеновое производное (V) (РЖХим, 1960, № 13, 52198), артемизиа-кетон (VI) (РЖХим, 1956, № 22, 71835), ацетиленовое соединение неизвестной структуры, обозначенное, как в-во «319» (VII). Кроме того, выделяют соединение, содержащее трииненовый хромофор (VIII), при гидрировании дает спирт, идентифицированный с помощью газовой хроматографии как первичный C_{14}-спирт. Однако VII не идентичен тетрадекатриин-8,10,12-ен-6-олу-3 (IX) и тетрадекатриин-8,10,12-ен-6-олу-5 (X), строение VIII полностью не выяснено. Из *T. vulgare* выделяют 1-карбометокситетрадекатриин-8,10,12-диен-4,6 (XI), строение которого установлено на основании изучения ИК- и УФ-спектров гидрирования соответствующего ему спирта в первичный н-тетрадеканол. 2,5 кг корней *A. pontica* экстрагируют смесью эфир + 10% петр. эфира, упаривают и хроматографируют в-ва, растворимые в петр. эфире, на 250 г Al_2O_3. Вымывание I производят петр. эфиром + 2% эфира, выход 0,25 г, т. пл. 66° (из петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ +201° (с 1; ацетон). Из части экстракта, нерастворимой в петр. эфире, выделяют соединение неизвестного строения (XIII), т. пл. 129,5° (из эф.). Согласно УФ- и ИК-спектрам XIII содержит лактонную и свободную OH-группы, с $(CH_3CO)_2O$ дает O-ацетат, при гидрировании в присутствии Pt поглощает моль H_2. 70 мг I в 10 мл диоксана и 5 мл 5%-ной H_2SO_4 нагревают 5 мин., охлаждают, перемешивают 45 мин. с 0,2 г $NaJO_4$, извлекают эфиром, упаривают. Получают IV, т. пл. 103—104° (из петр. эф.). 15 мг IV восстанавливают $NaBH_4$ и $Pd/BaSO_4$ в н-деканол. Из водн. части выделяют 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) HCHO. При проведении расщепления в вакууме с охлаждаемой ловушкой получают акролеин, выделяемый в виде ДНФГ. 20 мг корней *T. vulgare* экстрагируют смесью петр. эфир-эфир, 10 : 1, упаривают, остаток перемешивают с той же смесью, нерастворимую часть отфильтровывают и р-р хроматографируют на 400 г Al_2O_3. Из петр. эфирного элюата выделяют I, выход 0,1 г, т. пл. 61° (из петр. эф.), идентичен соединению из *A. pontica*. При вымывании смесью петр. эфир +5% эфира получают V, т. пл. 101° (из петр. эф.). Из элюата петр. эфир +10% эфира выделяют смесь в-в, из которой многократным хроматографированием и кристаллизацией выделяют VI, т. пл. 57° (из петр. эф.), и VII, т. пл. 82—84° (из эф.-петр. эф.). Для полного отделения VI смесь VI и VII восстанавливают $LiAlH_4$ и эфирный р-р хроматографируют на Al_2O_3. Общий выход VII 1,6 г. При вымывании эфиром получают XI, очищаемый повторной хроматографией (эф.-петр. эф., 4 : 1), выход 30 мг, т. пл. 31,5° (из петр. эф.). При хроматографировании на Al_2O_3 XI частично омыляется в XII, т. пл. 104° (из эф.); эфир азобензолкарбоновой к-ты (ЭАБК) (XIV), т. пл. 117° (из петр. эф.). XIV озонируют в этилацетате 2,5 моля O_3 и озонид разлагают смесью диоксан-вода. Нейтр. часть содержит XIV. При хроматографировании спирт. фракции, полученной омылением неочищ. XI на Al_2O_3, выделяют VIII, выход 10 мг; ЭАБК, т. пл. 115—119°. VI гидрируют KBH_4 в CH_3OH, полученное масло фильтруют через Al_2O_3 и переводят в ЭАБК IX, т. пл. 78° (из петр. эф.). 0,5 г IV смешивают с избытком н-C_4H_9MgBr в эфире, через 5 мин. разлагают р-ром NH_4Cl и полученный X хроматографируют на Al_2O_3; ЭАБК, т. пл. 67° (из петр. эф.). Приведены кривые УФ-спектров для I, XI, кривая ИК-спектра для I, данные по УФ-спектрам для I, IV, V, VII, VIII, ЭАБК IX, ЭАБК X, XI—XIV, данные по ИК-спектрам для I, IV, V, VII, VIII, XI—XIV. Г. Серебренникова

9Ж311. Полиацетиленовые соединения. XXIX. Синтез главного полиина из *Centaurea cyanus* L. Bohlmann Ferdinand, Ruhnke Joachim. Polyacetylenverbindungen. XXIX. Synthese des Hauptpolyins aus *Centaurea cyanus* L. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 1945—1947 (нем.).—Для синтеза 1,3-диацетоксипентадекатриен-5,7,13-диина-9,11, названного авторами «центаур X_2» (I), исходный 1,3,5-триацетоксипентан (II) (из $CH_2=CH(CH_2)_2OH$ по р-ции Принса) омыляют в триол (III), который при взаимодействии с C_6H_5CHO дает соответствующий ацеталь (IV), его переводят в йодид (V) через стадию получения эфира н-толуолсульфокислоты (ТСК) (VI). V дает с $(C_6H_5)_3P$ фосфониевую соль

$$(C_6H_5)_3P=CHCH_2-\langle O\text{—}O\rangle-C_6H_5 \quad \text{VIIa}$$

(VII), переводимую с помощью н-C_4H_9Li в соответствующий член (VIIa). Последний конденсируют с декадиин-4,6-ен-8-алем-1 (матрикарианалем) (VIII), полученный ацеталь (IX) гидролизуют в 1,3-диоксипентадекатриен-5,7,13-диин-9,11 (X), при ацетилировании X получают I, идентичный природному соединению по ИК- и УФ-спектрам. 17 г II кипятят 2 часа с 100 мл 15%-ного метанольного р-ра HCl. После удаления р-рителя получают III, выход 97%, т. кип. 130—140° (т-ра бани)/0,03 мм. 8 г III кипятят 48 час. с 6,9 г C_6H_5CHO и 30 мг ТСК в 60 мл C_6H_6. Остаток после удаления р-рителя извлекают эфиром, промывают до нейтр. р-ции, сушат Na_2SO_4. Выход IV 60%, т. кип. 115—120° (т-ра бани)/0,7 мм. Р-р 8,4 г IV в 4 мл пиридина выдерживают 24 часа с 8 г н-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, выливают в воду, извлекают $CHCl_3$, упаривают, получают VI, выход 5,2 г, т. пл. 74,5° (из эф.). 933 мг VI кипятят 36 час. с 424 мг NaJ в 7 мл сухого ацетона, фильтруют, маточный р-р упаривают, остаток после упаривания разбавляют водой, из-

влекают эфиром. Эфирный р-р промывают 10%-ным р-ром KOH, водой, сушат Na_2SO_4 и упаривают. Остаток хроматографируют на Al_2O_3 (вымывание производят C_6H_6), выход **VI** 82,8%, т. кип. 130—140°/0,01 *мм*. 1,63 *г* **V** нагревают (72 часа, 100°, в бомбе) с р-ром 2 *г* $(C_6H_5)_3P$ в 15 *мл* абс. эфира. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают C_6H_6, эфиром, выход **VII** 87,5%, т. пл. 207—209°. 2,614 *г* **VII** суспендируют в 90 *мл* абс. эфира и при перемешивании смешивают с эквивалентным кол-вом *н*-C_4H_9Li в эфире. Через 15 мин. к реакционной смеси, не выделяя из нее **VIIa**, прибавляют по каплям р-р 0,52 *г* **VIII** в 3 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, фильтруют. Эфирный р-р промывают разб. HCl, упаривают, **IX** хроматографируют на Al_2O_3. Р-р 0,6 *г* **IX** в 70 *мл* CH_3OH кипятят 5 час. с 2 *мл* воды, 0,55 *г* ТСК упаривают, остаток растворяют в эфире, промывают р-ром $NaHSO_3$. 0,37 *г* неочищ. диола **X** ацетилируют (кипячение 30 мин.) с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, нейтрализуют и после удаления эфира **I** хроматографируют на Al_2O_3 (вымывание производят петр. эф.-эф., 1 : 3), 75 *мг* **X** этерифицируют *n*-$C_6H_5N=NC_6H_4COCl$ и очищают хроматографированием, получают соответствующий эфир (**XI**), т. пл. 94—95° (из эф.). Смешанная т-ра плавления эфиров из синтетич. и природного **X** не дает депрессии, УФ- и ИК-спектры их идентичны. Приведены УФ- и ИК-спектры для **XI**. Г. Серебренникова

9Ж312. **О строении гумулинона.** Shoolery J. N., Verzele M., Alderweireldt F. On the structure of humulinone. «Tetrahedron», 1960, 9, № 3—4, 271—274 (англ.).—Изучены спектры ядерного магнитного резонанса р-ров гумулона (I), дигидро-I (II) (РЖХим, 1960, № 10, 38830 гумулинона (III) в дейтерированном $CHCl_3$. Полученные данные свидетельствуют в пользу ф-лы

III

для III с пятичленным циклом (РЖХим, 1958, № 12, 39752). II получают при частичном гидрировании р-ра I в CH_3OH с 5% PtO_2 при pH 5 с последующим противоточным распределением продукта между изооктаном и смесью 15% $(HOCH_2CH_2)_3N$, 0,6 н. HCl и 25% $HOCH_2$-CH_2OH с pH 7,6 и кристаллизацией комплекса II с *o*-фенилендиамином. А. Усов

9Ж313. **Природные хиноны с изопреноидной боковой цепью.** Isler O., Rüegg R., Langemann A. Natural quinones with isoprenoid side chains. «Chem. weekbl.», 1960, 56, № 45, 613—621 (англ.).—Обзор. Библ. 38 назв.

9Ж314. **Бромпроизводные пульвиновой кислоты.** Grover P. K., Seshadri T. R. Bromo-derivatives of pulvinic acid. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2134—2138 (англ.).—При бромировании пульвиновой к-ты (I) образуется 4′-бром-I (II). При окислении **II** $KMnO_4$ в нейтр. р-ре получены бензойная к-та (**III**), т. пл. 120—121°, и *n*-бром-**III** (**IV**), т. пл. 250—251° (из воды); при конденсации **II** с *o*-фенилендиамином (**V**) и последующем щел. расщеплении полученного 2-α-(4-*n*-бромфенил-2,5-дигидро-3-окси-5-оксо-2- фурилиден)-бензимидазола (**VI**) получен 2-бензилбензимидазол (**VII**). Дегидратация **II** $(CH_3CO_2)O$ дала дилактон *n*-бромпульвиновой к-ты (**VIII**), полученный (Asano, Kameda, Ber., 1934, 67, 1522) из 4-бромбензилцианида (**IX**) через α-*n*-бромфенил-β,β-диоксо-α′-фениладиподинитрил (**X**). При омылении **VIII** водн. NaOH и гидролизе **X** была получена 4-бром-I (**XI**), из которой (аналогично **VII**) получен 2-(4′-бромбензил)-бензимидазол (**XII**); окисление **XI** $KMnO_4$ дало **III** и **IV**. Строение **II** и **XI** подтверждено окислением их метиловых эфиров HJO_4. Стереоизомерия **XI** аналогична стереоизомерия пинастровой к-ты (см. РЖХим, 1959, № 12, 42571). Бромирование 5 *г* **I** в 100 *мл* $CHCl_3$ 1 *мл* Br_2 при ~20° дало 3,8 *г* **II**, т. пл. 207—208° (из CH_3COOH). Конденсацией 1 *г* **II** с 0,50 *г* **V** (4 часа 200°) в 25 *мл* N,N-диметиланилина получено 0,39 *г* **VI**, т. разл. 332—334° (из этилацетата-петр. эф.). 0,3 *г* **VI** (кипятили 5 час. в 10 *мл* 15%-ного р-ра KOH в абс. спирте; получили **VII**, т. пл. 185—187° (из этилацетата-петр. эф.). При дегидратации 100 *мг* **II** или **XI** (30 мин., 140°) в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ образуется **VIII**, выход 85 *мг*, т. пл. 210—212° (из бзл.). К охлажд. р-ру 1,3 *г* Na в 15 *мл* абс. спирта прибавили при перемешивании 12 *г* **IX** и 20 *мл* диэтилоксалата. После 1,5 час. кипячения получен этиловый эфир α-*n*-бромфенил-α-цианопировиноградной к-ты (**XIII**), выход 18,0 *г*, т. пл. 146—147° (из CS_2). К р-ру 0,9 *г* Na в 15 *мл* абс. спирта прибавили 8 *г* **XIII**, а затем 4,8 *мл* бензилцианида и смесь кипятили 2 часа, получили **X**, выход 2,9 *г*, т. пл. 272—273° (разл. при 257°; из CH_3COOH). Кипячение 1 *г* **X** в смеси 16 *мл* CH_3COOH, 8 *мл* конц. H_2SO_4 и 10 *мл* воды дало *транс-транс*-**XI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 212—213° (из CH_3COOH). *Транс-транс*-**XI** получена также при омылении 2%-ными NaOH или $Ba(OH)_2$ **VIII** или метилового эфира **XI**. Конденсация 1 *г* **XI** с 0,5 *г* **V** (аналогично **VI**) дала 2-[4-бром-α-(2,5-дигидро-3-окси-5-оксо-4-фенил-2-фурилиден)-бензил]-бензимидазол (**XIV**), выход 0,35 *г*, т. разл. 346—348° (из этилацетата-петр. эф.); из 0,3 *г* **XIV** (аналогично **VII**) получен **XII**, т. пл. 212—213° (из этилацетатата-петр. эф.). **XII** получен также нагреванием (2 часа, 180°) эквимолярных кол-в **V** и *n*-бромфенилуксусной к-ты (**XV**). Конденсацией 1 *г* **VIII** и 0,48 *г* **V** (аналогично **VI**) получен **XIV**, выход 0,4 *г*, превращенный далее в **XII**. После получасовой обработки 1 *г* **VIII** 200 *мл* 2%-ного KOH в абс. CH_3OH и последующем подкислении реакционной массы из нее выделился осадок, часть которого растворилась в р-ре $NaHCO_3$. Нерастворимая часть разделена кристаллизацией из бзл. C_6H_6 на (**XVI**), т. пл. 154—156°, и (**XVII**), т. пл. 110—112°. Кристаллизацией в-в, полученных при подкислении растворенной в $NaHCO_3$ фракции, из C_6H_6 получены (**XVIII**), т. пл. 180—182°, и (**XIX**), т. пл. 126—128°. При омылении **XVIII** 2%-ным р-ром $Ba(OH)_2$ получена *транс-цис*-**XI**, т. пл. 226—228°. Из **XVIII** и **XIX**

XVI R = CH_3, R′ = *n*-BrC_6H_4, R″ = $COOCH_3$; **XVII** R = CH_3, R′ = $COOCH_3$, R″ = *n*-BrC_6H_4, **XVIII** R = H, R′ = *n*-BrC_6H_4, R″ = $COOCH_3$ **XIX** R = H, R′ = $COOCH_3$, R″ = *n*-BrC_6H_4.

получен **XIV**, а затем **XII**. **XVI** получен также при действии избытка CH_3J на **XVIII**, а **XVII** — на **XIX** или *транс-транс*-**XI**. При окислении **XIX** насыщ. водн. р-ром $NaJO_4$ (~20°) и омылении продуктов окисления 5%-ным р-ром NaOH получены **XV** (идентифицированная в виде амида, т. пл. 192—194°), **III**, т. пл. 120—121°, [R_f 0,59 (бутанол, насыщ. NH_3)]; щавелевая к-та (R_f 0,30). Нагреванием 1 *г* **II** в ацетоне с 0,27 *мл* диметилсульфата в присутствии K_2CO_3 в течение 3 час. получен метиловый эфир *транс-транс*-**II** (**XX**), т. пл. 130—132° (из CH_3OH). При аналогичном окислении **XX** получены **IV**, т. пл. 250—251°, и фенилуксусная к-та (*n*-толуидид, т. пл. 134—136°). Строение *цис-транс*-изомеров подтверждено данными УФ-спектров. *Транс-транс*-**XI** образует внутрикомплексное соединение. Приведены УФ-спектры **VIII**, **XVIII**, **XIX** и **XX**. В. В.

9Ж315. **Изучение флавоноида листьев кунжута. I. Строение гликозида педалиина.** Morita Naokata. Studies on the flavonoid of sesame leaves. I. On the structure of the glycoside, pedaliin. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 1, 59—65 (англ.).—Из листьев *Sesamum indicum* L. экстракцией CH_3OH выделен новый флавоноид педалиин (I) $C_{22}H_{22}O_{12} \cdot 2,5\ H_2O$, выход 0,3%, т. пл. 254° (разл.; из пиридина + вода), $[\alpha]^{19}D$

+27,2° (*c* 0,294; пиридин-сп., 1 : 9), являющийся 7-глюкозидом 5,3′,4′-триокси-6-метоксифлавона. Гидролизом I 10%-ной H_2SO_4 получены глюкоза и агликон педалитин или 5,7,3′,4′-тетраокси-6-метоксифлавон (II), $C_{16}H_{12}O_7 \cdot {}^1/_2H_2O$, выход 65,92%, т. пл. 300—301° (из CH_3OH). Тетраацетат II, $C_{24}H_{20}O_{11} \cdot {}^1/_2H_2O$ (III), т. пл. 242—243° (из CH_3OH). При метилировании II CH_2N_2 образуется 7,3′,4′-три-О-метил-II (IV), т. пл. 189—190° (из 70%-го CH_3OH). Метилирование II $(CH_3)_2SO_4$ ведет к тетра-О-метил-II (V), т. пл. 172—173° (из водн. CH_3OH). Моноацетат IV, т. пл. 179—180°. 5-О-этил-IV, т. пл. 151°. Исчерпывающим метилированием I (CH_2N_2) с последующим гидролизом метилированного продукта 5%-ной H_2SO_4 получен 5,3′,4′-три-О-метил-II (VI), т. пл. 221—222° (из 50%-ного CH_3OH). При деметилировании II с помощью HJ (160—165°, 5 час.) образуется 5,6,7,3′,4′-пентаоксифлавон $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$ (VII), т. пл. > 325° (из CH_3OH). Пентаацетат VII, т. пл. 245—246°, не идентичен с III. После сплавления II с KOH выделена лишь протокатеховая к-та (VIII). При кипячении с 25—30%-ным р-ром KOH (2—6 час., атмосфера N_2) из II получены 3,4-диоксиацетофенон и VIII, из V синтезирован 3,4,5-триметоксифенол, из IV выделены 4,5-диметоксирезорцин и вератровая к-та (IX), а из VI получен лишь IX. Действием $(C_2H_5)_2SO_4$ VI превращен в 7-О-этил-VI, т. пл. 160° (из водн. CH_3OH); из последнего, как и из 5-О-этил-IV при кипячении с 30%-ным р-ром KOH (6—8 час.), образуется, по-видимому, один и тот же не выделенный 3-этокси-4,5-диметоксифенол. Приведены кривые и данные УФ-спектров IV, VI, а также 7,3′, 4′- и 5,3′,4′-три-О-метиллютеолина. Ю. Оводов

9Ж316. Полный синтез хлорофилла. Ито С. Total synthesis of chlorophyll. «Кагаку-но рёики, Kagaku-no ryoiki, J. Japan. Chem.», 1960, 14, № 10, 673—681 (японск.).—Изложение работы Вудуорда (см. РЖХим, 1961, 5Ж408). В. Ш.

9Ж317. Прямой синтез иригенина. Farkas Lorand, Varady Jozsef. Direkt-synthese des Irigenins. «Tetrahedron Letters», 1960, № 20, 23—24 (нем.).—См. РЖХим, 1961, 8Ж340.

9Ж318. Синтез и изучение конфигурации ротеноидов. Часть XVIII. Полный синтез природного ротенона. Miyano Masateru, Kobayashi Akio, Matsui Masanao. Synthese and configurational elucidation of rotenoids. Part XVIII. The total synthesis of the natural rotenone. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan.», 1960, **24,** № 5, 540—542 (англ.).—2-ацетил-4-оксикумарон через его бензиловый эфир с последующей р-цией Гриньяра превращен в 2-(α-оксиизопропил)-4-бензилоксикумарон (I). Гидрированием I над скелетным Ni получен дигидро-I, конденсация последнего по Гешу с нитрилом (II)

и последующее омыление привели к смеси *dl*-, оксидигидродеррисовой к-ты (III), *dl*-хлордигидродеррисовой к-ты (IV) и изомеру III $C_{23}H_{26}O_9 \cdot CH_3OH$ (V), т. пл. 153—155°. III и IV разделены хроматографированием. Метиловый эфир III (с CH_2N_2) при обработке $POBr_3$ в пиридине дает дегидратированное соединение (VI), VI было превращено в *dl*-деррисовую к-ту (VII) $C_{23}H_{24}O_8$, т. пл. 158—160° (из сп.). ИК-спектр VII идентичен спектру *l*-деррисовой к-ты, полученной из природного ротенона (VIII). *l*-α-Фенилэтиламин образует соль только с *l*-VII, т. пл. 162—163°, $[\alpha]^{22}D$ —49°, (*c* 2,72; хлф.), из соли выделена *l*-VII. 0,5 CH_3OH, т. пл. 151° (из CH_3OH). Синтез *l*-VIII из *l*-VII см. РЖХим, 1961, 7Ж320. Л. Аксанова

9Ж319. Конденсация порфобилиногена в уропорфириноген. Mauzerall D. The condensation of porphobilinogen to uroporphyrinogen. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82,** № 10, 2605—2609 (англ.).—В развитии предыдущей работы (РЖХим, 1961, 8Ж349) изучалось распределение изомеров, выход уропорфириногена (I) и включение $C^{14}H_2O$ в I в различных условиях. При р-ции в щел. и нейтр. среде распределение изомеров I и кол-во включающегося CH_2O можно объяснить механизмом р-ции, включающим атаку катионом пиррил-$CH_2NH_3^+$ и элиминацию H^+ или $CH_2{=}NH_2^+$ из второго пиррольного кольца. Р-ция в кислой среде сопровождается образованием побочных продуктов. В. Шибаев

9Ж320. Птеридины. IX. Синтез 8-рибитил-6,7-диметил-2,4-диоксотетрагидро- и 8-рибитил-6-метил-2,4,7-триоксогексагидроптеридинов. Pfleiderer Wolfgang, Nübel Gotthard. Pteridine. IX. Synthese des 8-Ribityl-6.7-dimethyl-2.4-dioxo-tetrahydro- und 8-Ribiatl-6-methyl-2.4.7-trioxohexahydropteridins. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1406—1416 (нем.).—Синтезированы природные птеридины: 8-рибитил-6,7-диметил-2,4-диоксотетрагидроптеридин (Ia) и 8-рибитил-6-метил-2,4,7-триоксогексагидроптеридин (IIa) и их аналоги (Iб—д) и (IIб—д). Син-

а $R = CH_2(CHOH)_3CH_2OH$, б $R = CH_3$, в $R = C_2H_5$, г $R = CH_2CH_2OH$, д $R = CH_2C_6H_5$

тез Ia и IIa осуществлен восстановлением 4-рибитиламино-5-бензолазоурацила (III) и конденсацией образовавшегося производного 5-аминоурацила (IV) с $(CH_3CO)_2$ (V) или $CH_3COCOOCH_3$ (VI). Исходный III получен по схеме: 4-хлорурацил (VII) → 5-бензолазо-VII (VIII) → III. Остальные I и II синтезированы аналогично из соответствующих 4-алкиламинопроизводных IV. Полученные I и II исследованы хроматографически; изучены и подвергнуты детальному обсуждению их УФ-спектры, снятые при различных pH. 2 *г* хлоргидрата (ХГ) 4-этиламино-IV, 4 *мл* VI и 30 *мл* воды кипятят 30 мин., после длительного стояния отделяют 1,1 *г* IIв, т. пл. >330° (из подкисленной воды). Аналогично из ХГ 4-(β-оксиэтил)-IV и ХГ 4-бензиламино-IV получают 1,3 *г* IIг, т. пл. >330° (из воды), и 1,5 *г* IIд, т. пл. 301—302° (из воды). 2 *г* ХГ 4-метиламино-IV, 4 *мл* V и 30 *мл* воды нагревают при 80—85° 30 мин., р-р концентрируют в вакууме до 8 *мл*, прибавляют 30 *мл* спирта, охлаждают и отделяют 1,4 *г* Iб, т. пл. 299—300° (разл.; из водн. сп.). Аналогично, но упаривая р-р досуха, получают (указаны в-во, выход в *г*, т. пл. в °C): Iв, 1,2, 294—295 (разл.); г, 1,1, 280 (разл.); из водн. сп.); д, 1,5, 264 [из $HCON(CH_3)_2$]. К р-ру 6 *г* VII в 200 *мл* 3,5%-ного р-ра $NaHCO_3$ приливают по каплям при 0° р-р $C_6H_5N_2Cl$ (из 4 *г* $C_6H_5NH_2$), размешивают 3 часа при 0°, получают 4—5 *г* VIII, т. пл. 230—240°. 7 *г* оксима рибозы в 0,3 *л* 80%-ного CH_3OH гидрируют при 20° над скелетным Ni, фильтрат концентрируют в вакууме, прибавляют 40 *мл* воды, размешивают (2 часа, 50—60°) с взвесью 10 *г* неочищ. VIII в 0,1 *л* диоксана, осаждают ацетоном 6 *г* III, т. пл. 232° (из воды). Кипятят 1 *г* III и 1 *г* Zn-пыли в 15 *мл* воды, прибавляют по каплям 5 н. H_2SO_4 до обесцвечивания р-ра, фильтрат (pH 1) кипятят 30 мин. с 2 *мл* VI, нейтрализуют 1 н. NaOH, охлаждают и отсасывают Na-соль IIa, из которой выделяют 0,3 *г* IIa, т. пл. 250° (из водн. сп., подкисленного до pH 1). Восстанавливают аналогично 1 *г* III, р-р (pH 2—3) нагревают 30 мин. с 2 *мл* V при 80°, осаждают спиртом, отделяют выпавшие соли, концентрируют фильтрат в вакууме и осаждают спиртом, 0,25 *г* Ia, т. пл. 270—271° (разл.; из воды). Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 16, 65477. Е. Головчинская

См. также раздел *Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики* **и рефераты:** Терпены 9Н492, 9Н498

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

IV

Рефераты 9И1—9И369 **№ 9** 10 мая 1961 г.

И. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *М. Л. Карапетьянц, Н. А. Ширяева*

9И1. **Развитие химической промышленности Венгрии.**—Der Ausbau der chemischen Industrie in Ungarn. «Chem. Ind.», 1960, 12, № 11, 613—617, A1000 (нем.; рез. англ.)

9И2. **Химическая промышленность КНР.** Lach Adam. Przemysł chemiczny Chin Ludowych. «Chemik», 1960, 13, № 10, 381—385 (польск.)

9И3. **Химическая промышленность Италии в 1959 г.** Morandi Luigi. L'industrie chimique italienne en 1959. «Chimie et industrie», 1960, 84, № 5, 639—656 (франц.)

9И4. **Развитие химической промышленности и экономики Японии.** Хаяси Ю. «Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind.», 1960, 13, № 10, 873—878 (японск.)

9И5. **Промышленность и исследовательская работа.** Schönfellinger Hanns W. Industrie und Forschung. «Österr. Chem.-Ztg», 1960, 61, № 11, 330—332 (нем.)

9И6. **Система отбора на заводах образцов сырья и основных видов продукции.** Фукун Гэн. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, 4, № 9, 21—26 (японск.)

9И7. **Инспекция установок и оборудования в химической промышленности.** Young R. K. Inspection of plant and equipment for the chemical industry. «Quality Engr.», 1960, 24, № 3, 84—88 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 14, 57351

9И8. **Применение радиоизотопов в химической промышленности.** Хамасима Мототака, Такахиса Масааки. «Гэнсирёку когё, Nucl. Engng», 1960, 6, № 6, 63—70 (японск.).—Обзор. Библ. 151 назв.

9И9. **Использование радиоактивных изотопов в технике.** Sagel Konrad, Die Anwendung der radioaktiven Isotope in der Verfahrenstechnik. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 23, 1095—1102, I (нем.; рез. англ.).—Обзор. Применение радиоактивных изотопов в качестве источников излучения в радиохимии и радиографии, для целей контроля и регулирования (измерения толщины, уровня, плотности). Библ. 30 назв. Л. Херсонская

См. также: Роль инженера-химика в исследованиях и разработка хим. производств 9А21. Использование инженеров-химиков в хим. пром-сти 9А23. Технологич. процессы хим. произ-ва 9И12. Автоматизация хим. производств 9И106

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Н. Ф. Кононов, В. Г. Фастовский*

9И10. **Номограмма для определения коэффициента сжимаемости бутена-1 по данным о температуре и давлении.** Davis D. S. Nomogram showing compressibility factors for butene-1. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 12, 882 (англ.)

9И11. **Теоретические основы построения диаграммы теплосодержание — паросодержание для смеси воздух — пары бензола.** Гурская Л. И., Кипнис Ю. Б., Кузнецов А. Р., Алявдин Н. А. «Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти», 1959, сб. 14, 120—125

9И12. **Технологические процессы химического производства.** Jähne F. Verfahrenstechnische Fertigung. «VDI — Zeitschrift», 1960, 102, № 27, 1278—1282, III (нем.; рез. англ.).—Приведена классификация технологич. процессов. Рассмотрены технологич. схемы произ-ва пенициллина, хлорбензола и перлонового волокна. Е. Баклицкий

9И13. **Методологические указания по расчету материального баланса процессов химической технологии.** Curievici I., Haimovici Adolf. Elemente metodologice pentru calculul bilanțului de materiale în tehnologia chimică. «Bul. Inst. politehn. Jaşi», 1959, 5, № 3-4, 133—142 (рум.; рез. русск., франц.)

9И14. **Установление оптимальных условий работы оборудования при его проектировании.** Taborek Jerry J. Optimization in process equipement design, «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 8, 37—41 (англ.).—Приведены различные практич. и аналитич. методы определения оптимальных размеров оборудования и условий осуществления хим. процессов. В качестве примера дан экономич. анализ охлаждения горячей воды воздухом, а также сравнительная оценка воздушного и водяного охлаждения в теплообменных устройствах. Описано применение счетных машин для решения приведенных задач. В. Герцовский

9И15. **Установление оптимальных условий проведения химического процесса.** Berg Clyde. Optimization in process development. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 8, 42—47 (англ.).—Приведены требования к эксперим. и теоретич. исследованию процесса с целью установления оптимальных условий его осуществления. Указано на необходимость создания в некоторых случаях математич. интерпретации процесса. В качестве примеров рассмотрены некоторые процессы

экстракции, дистилляции и транспортирования сыпучих материалов по трубам во взвешенном состоянии.
В. Герцовский

9И16. **Спиральное движение идеальной жидкости в круглом цилиндрическом трубопроводе.** Zarea Stefan. Le mouvement hélicoïdal gromeca — beltrami d'un fluide parfait dans une conduite cylindrique circulaire. «Bul. Inst. politehn. Bucureşti», 1958, **20**, № 2, 65—69 (франц.; рез. русск., англ., нем.)

9И17. **Уравнение движения жидкости по вращающемуся конусу с учетом поверхностного натяжения.** Мухутдинов Р. Х. В сб. «Материалы 1-й конференции молодых научн. работн. г. Казани. Физ.-техн. и матем. секция». Казань, 1959, 109—116.—Теоретически установлено, что при течении тонких слоев жидкости в поле центробежных сил влияние поверхностного натяжения незначительно и форма свободной поверхности определяется в основном напряженностью поля. Указанный вывод получен при следующих допущениях: постоянство статич. давления по толщине слоя; равенство угловых скоростей вращения жидкости и конуса; кориолисова сила равна нулю; конвективные силы инерции не влияют на движение жидкости.
Б. Сумм

9И18. **Захват газа при растекании жидкости по шероховатой поверхности.** Bankoff S. G. Entrapment of gas in the spreading of a liquid over a rough surface. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, 24—26 (англ.).—Рассмотрено влияние различных факторов на захват газа (неполное его вытеснение) при набегании полуограниченного фронта жидкости на канавки различной формы. Установлено, что для наиболее часто встречающихся на практике V-образных канавок захват газа имеет место при $\theta > 180° - 2\varphi$ и полное отсутствие захвата при $2\varphi > \theta$, где θ — угол смачивания и φ — угол наклона стенок канавки. Указано, что первый случай имеет место при $\theta > 90°$ и $\varphi < 45°$, а второй — при $\theta \ll 90°$ (хорошая смачиваемость) и $\varphi > 0°$. Рассмотрены промежуточные случаи. Отмечено, что условия захвата газа конич. или цилиндрич. углублениями происходит почти так же, как в V-образных канавках и в канавках прямоугольного сечения соответственно. Обсуждено влияние захвата газа на перегревание жидкости при кипении и возникновение кавитации, а также на гистерезис, наблюдаемый при кипении, при различных величинах тепловых потоков.
В. Герцовский

9И19. **Электронный регулятор электрического тока при исследовании потоков жидкостей.** Oyama Matsujiro, Miyama Jun, Kita Kaoru, Usuba Toshihisa, Iwamoto Soroku. «Нихон касай гаккай ромбунсю, Bull. Fire Prevent. Soc. Japan», 1959, **9**, № 1, 15—17 (японск.; рез. англ.).—Рассмотрен электронный регулятор для установления заранее заданных величин силы тока в проводниках, имитирующих трубопроводы, при их расчете методом электрич. аналогии. Указано, что регулятор дает возможность легко устанавливать необходимые величины силы тока для случая соединения в одной точке более 5—6 проводников.
Из резюме авторов

9И20. **Применение теории пограничного слоя к псевдопластичным жидкостям, подчиняющимся степенному закону. Подобные решения.** Schowalter W. R. The application of boundary-layer theory to power-law pseudoplastic fluids: similar solutions. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 1, 24—28 (англ.).—Рассмотрены ур-ния, характеризующие передачу кол-ва движения в пограничном слое псевдопластичных и дилатантных жидкостей. Получены решения этих ур-ний для двумерных потоков при определенных зависимостях между градиентом скорости и касательным напряжением на стенке методами, применяемыми в подобных случаях к ньютоновским жидкостям. Указано, что для трехмерного потока неньютоновской жидкости общее решение может быть получено только для случая обтекания плоской плиты при условии, что вектор скорости не параллелен ни одной оси координат. Сравнены аналогичные решения для ньютоновских жидкостей.
В. Герцовский

9И21. **О нестационарном течении вязкой жидкости в пористой круглой кольцевой трубе.** Джорбенадзе Н. П. «Сообщ. АН ГрузССР», 1960, **24**, № 5, 523—528.—Выведено ур-ние для определения скорости, соответствующей ламинарному движению вязкой несжимаемой жидкости в области, ограниченной двумя коаксиальными цилиндрич. пористыми поверхностями.
Б. Сумм

9И22. **Осевая дисперсия и эффективность перемешивания в отдельных порах при протекании жидкости через неподвижный слой гранулированного материала.** Carberry James J. Axial dispersion and void-cell mixing efficiency in fluid flow in fixed beds. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, M13, M17—M18, M20, M22 (англ.).—Выведены следующие ур-ния, описывающие осевую дисперсию в потоке, движущемся через слой насадки: $n = 0{,}5Lv/E$, $\theta_n = L/(vn)$ и $B = 2E/v$, где n — кол-во смесительных ячеек, L — длина слоя, v — средняя скорость потока, E — коэф. осевой дисперсии, θ_n — время пребывания жидкости в отдельной ячейке. B — высота отдельной ячейки. Показано также, что для идеализированной насадки, в которой каждая ячейка рассматривается как идеальный смеситель, предельное значение критерия Pe равно примерно 2 (причем $Pe = D_p v/E$, где D_p — диаметр отдельной частицы).
Б. Сумм

9И23. **Перемешивание в продольном направлении в насадочных колоннах.** Prausnitz J. M. Longitudinal dispersion in a packed bed. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, M14, M22 (англ.).—Продольное перемешивание в насадочных колоннах связано с тем, что движущаяся частица среды, встречая на своем пути элемент насадки, отклоняется в сторону (в радиальном направлении) и попадает в такую зону, где скорость движения среды имеет другую величину. Возникающие при этом градиенты скорости и конц-ии обусловливают диффузию в продольном направлении. Внесены некоторые дополнения в модель механизма продольного перемешивания, предложенную ранее (Taylor G. I., Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, 446).
Ю. Петровский

9И24. **Обратное перемешивание в аппаратах химических производств.** Миаути Тэрукацу. «Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan)», 1960, **24**, № 10, 769—777 (японск.).—Обзор. Библ. 25 назв.
М. Гусев

9И25. **Экспериментальное определение весового расхода сыпучей среды (песка) при гравитационном истечении ее из вертикальных труб через дроссельные устройства.** Борисевич В. А. «Инж.-физ. ж.», 1960, **3**, № 11, 89—92 (рез. англ.)

9И26. **Изоэнтропийные процессы с влажным паром.** Knuth Eldon L. Isentropic processes involving wet vapors. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 8, 688 (англ.).—Выведены теоретич. ур-ния для определения изменения состояния влажного пара при его течении с совершением работы при постоянной энтропии. Указано, что ур-ния могут применяться для определения изменения состояния пара в различных технич. устройствах, напр. в компрессорах.
В. Герцовский

9И27. **Исследование движения суспензии в барабане тарельчатого сепаратора.** Липатов Н. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, **3**, № 3, 540—545.—Сообщается об эксперим. исследовании характера растекания дисперсной системы в межтарелочном пространстве различных сепараторов («Дзержинец», «Волга-51», «СОМ-1000»), а также распределения жидкости (Ж) между отдельными тарелками. Сепарированию подвергалась вода, поступающая в котельную установку и содержащая 0,05—2 *мг/л* же-

леза, причем размер основной массы частиц не превышал 1—1,5 μ. Работа сепаратора анализировалась по распределению осадков на листе бумаги. Установлено, что Ж отстает от тарелок, причем величина отставания прямо пропорциональна скорости вращения барабана, расстояниям между тарелками и кол-ву поступающей Ж. Обнаружено, что на верхние тарелки поступает меньше Ж, чем на средние и нижние. Предполагается, что подъем Ж происходит не по всему кольцевому зазору между корпусом и отбортовкой тарелок, а по отдельным участкам, расположенным в зонах наименьшего выхода Ж из межтарелочных пространств. Б. Сумм

9И28. О гидро- и аэродинамическом сопротивлении псевдоожиженного слоя частиц в восходящем потоке жидкости или газа. W e s t f r i e d F., C a z a c u C. Asupra rezistenței hidro-aerodinamice a straturilor de particule fluidizate intr- un curent ascendent de fluid. «Studii și cercetări energ. Acad. RPR», 1960, **10**, № 1, 21—32 (рум.; рез. русск., франц.).—Рассмотрен процесс псевдоожижения на основе имеющихся эксперим. данных с целью определения начала стационарного псевдоожижения, в особенности в потоке газа. С помощью кривых гидро- и аэродинамич. сопротивления установлено существование переходного слоя между верхней границей неподвижного и нижней границей псевдоожиженного слоев. Дано ур-ние для расчета критич. скорости и миним. расхода жидкости или газа при псевдоожижении. Из резюме авторов

9И29. Особенности гидродинамического режима псевдоожиженного слоя с горизонтальными перфорированными перегородками. П е т р о в В. Н. «Тр. Моск. ин-т нефтехим. и газ. пром-сти», 1960, вып. 28, 102—115.—Изучено псевдоожижение узкой фракции песка (200—290 μ) в стеклянной трубе $D = 70{,}5$ *мм* воздухом и влияние горизонтальных перфорированных перегородок (ПП) с отверстиями 1,2 и 3 *мм* (однорядные и 3-рядные) и жалюзийных решеток на характеристику псевдоожиженного слоя (ПС); ПП повышают критич. скорость псевдоожижения на 6—12% (в зависимости от типа перегородки, но не от высоты ее расположения в ПС). Многорядные ПП уменьшают проскок газа и увеличивают перемешивание ПС более значительно, чем однорядные. Жалюзийная решетка уменьшает проскок, но мало влияет на перемешивание. При малой скорости фильтрации $w_ф$ проскок меньше, если ПП находится вверху слоя, а при большой $w_ф$ местоположение ПП не влияет на проскок. С возрастанием $w_ф$ плотность ПС по высоте аппарата выравнивается и ПП уже не оказывают заметного влияния на расширение слоя. Расположение ПП вверху ПС уменьшает фонтанирование частиц. С. Забродский

9И30. Аппарат с псевдоожиженным (кипящим) слоем сыпучего материала в поле центробежных сил. Г е л ь п е р и н Н. И., А й н ш т е й н В. Г., З а й к о в с к и й А. В. «Хим. машиностроение», 1960, № 3, 1—4.—Показано, что возможно увеличение производительности аппаратов с псевдоожиженным слоем в поле центробежных сил, так как при этом повышается критич. скорость уноса. Во вращающемся псевдоожиженном слое (ВПС) переход материала в псевдоожиженное состояние происходит постепенно вследствие различных радиусов вращения материала по сечению аппарата. Гидравлич. сопротивление ВПС (пренебрегая величиной ускорения силы тяжести по сравнению с центробежным) можно рассчитать по ур-нию $\Delta p = G\omega^2/2\pi gl$, где G, l — вес и длина (по образующей) слоя; g — ускорение силы тяжести; ω — угловая скорость вращения ВПС. Δp не зависит от расширения ВПС. Эксперим. значения Δp были более низкими, чем рассчитанные по приведенному ур-нию, что объясняется неучтенным влиянием ускорения силы тяжести. Расхождение уменьшается при увеличении ω. Приведены схемы однослойных и многослойных аппаратов непрерывного действия. С. Забродский

9И31. Об основных закономерностях сопротивления в горизонтальных трубах при пневматическом транспорте. Ш в а б В. А. «Сб. научн. тр. Томский электромехан. ин-т инж. ж.-д. трансп.», 1960, 29, 5—32.—Рассмотрено установившееся движение твердых частиц (ТЧ) при пневмотранспорте материалов в горизонтальных трубах. Найдено, что основной причиной возникновения дополнительных гидравлич. сопротивлений является столкновение ТЧ со стенками трубопровода в процессе скачкообразного движения ТЧ; при ударе ТЧ о стенку происходит уменьшение поступательной скорости ТЧ, которая в дальнейшем восстанавливается за счет взаимодействия с потоком, что увеличивает гидравлич. сопротивление при пневмотранспорте. Установлены общие зависимости, определяющие скорость движения ТЧ и дополнительное гидравлич. сопротивление. Б. Сумм

9И32. Транспортирование твердых тел. B o n n i n g t o n S. T. Transportation of solids. «Pumping», 1960, 2, № 21, 608—613 (англ.).—Кратко отмечены основные особенности, характеризующие транспортирование двухфазных систем (твердое тело — жидкость) по горизонтальным и вертикальным трубам. Рассмотрено влияние размеров частиц, а также шероховатости стенок трубы на скорость транспортирования. Приведены графич. зависимости, характеризующие влияние размеров частиц на производительность насоса, нагнетающего жидкость в транспортную линию. Описаны некоторые виды устройств, применяемых для подачи твердой фазы. Б. Сумм

9И33. Соединение аппаратов для механического разделения суспензий в агрегаты. T r a w i n s k i H. F. Kombinationsschaltungen von Apparaten zur mechanischen Trennung fest-flüssiger Mischsysteme. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, **32**, № 9, 576—581 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассмотрено соединение аппаратов типа отстойников и сгустителей для разделения суспензий и шламов, в которых осуществляются, в частности, процессы седиментации и фильтрования. При параллельном включении двух одинаковых аппаратов повышается производительность без снижения полноты разделения, присущей аппаратам больших размеров. Последовательное включение тех же аппаратов применяется для повышения чистоты разделения. Так, напр., сильное сгущение при седиментации в одном аппарате приводит к помутнению верхнего продукта, во избежание чего необходимо повторное отстаивание. Подобным же образом повышается чистота разделения фракций при классификации сыпучих материалов. Рассматриваются схемы соединения аппаратов. Е. Баклицкий

9И34. Использование микрогидроциклонов для концентрирования шламов. E n g e l F. C., W e i s m a n J o e l. Miniature hydroclones as slurry concentrators. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 2, 262—267 (англ.).—Сообщено об эксперим. исследовании характеристик микрогидроциклонов (МГЦ) диам. 5—50 *мм*, проводившемся при комнатной т-ре, а также при т-ре 230° и давл. 140 *кг/см²*; в МГЦ разделялся шлам, содержащий соединения Th и U со средним размером частиц 0,3 — 7μ. Исследована эффективность МГЦ как функция размеров частиц. Найдено, что при комнатной т-ре процесс в МГЦ может быть описан ур-нием $V_p = V_S(\mu_L/\eta_1)\,[(\rho_{p_1} - \rho_{m_1})/(\rho_{p} - \rho_L)]$, где V_p — скорость оседания отдельных частиц в исходном шламе, V_S — скорость оседания частицы, вычисленная по закону Стокса, μ_L — вязкость жидкой фазы, η_1 — модуль упругости шлама, ρ_p, ρ_{m_1} и ρ_L — плотности твердой фазы, исходного шлама и жидкой фазы. Сравнением с рядом данных других авторов установлено, что приведенное ур-ние применимо также и для гидроциклонов обычных

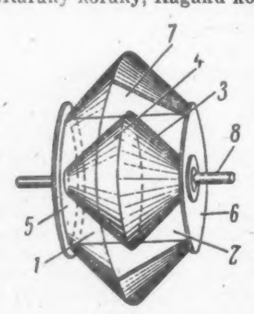
размеров. Дано ур-ние для разделения шлама при упомянутых выше т-ре и давлении. Б. Сумм

9И35. **Унос частиц в осадочных центрифугах и сепараторах.** Сабурдо Г. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.», 1960, № 2, 99—107.—Проведено теоретич. исследование процесса уноса частиц из осадочных центрифуг и сепараторов. Показано, что унос частиц в центрифугах существенно снижает производительность последних и качество разделения. Сделано допущение о том, что при течении жидкости вдоль поверхности осадка или барабана или вдоль поверхности тарелки сепаратора по направлению образующей толщина ламинарного пограничного слоя изменяется по такому же закону, как и при продольном обтекании плоской плиты. Выведены ур-ния, пользуясь которыми можно определить среднюю допустимую скорость потока в центрифугах или тарельчатых сепараторах при данном условии разделения частиц по размерам. В. Герцовский

9И36. **Тонкое фильтрование на слоевых фильтрах.** Finfiltrering medelst skiktfiltrar. «Focus» (Sver.), 1960, Sept., 1—14 (шведск.).—Кратко рассмотрен принцип действия фильтра, работающего со слоем вспомогательного в-ва, в частности из волокон асбеста или целлюлозы, а также частиц кизельгура. Отмечено адсорбционное действие слоя вспомогательного в-ва. Описаны конструкции некоторых слоевых фильтров и дана характеристика различных вспомогательных в-в. Указаны области применения тонкого фильтрования. М. Тойкка

9И37. **Измерение удельной поверхности песков, зернистых материалов и минеральных порошков.** Walther Horst. Oberflächenmessungen an Sanden, Splitten und Mineralpulvern. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 20, 540—543 (нем.).—Отмечены недостатки способов определения уд. поверхности (УП) твердых частиц неправильной формы ситовым и седиментационным анализом. Рекомендовано определять УП твердых частиц на основании измерения проницаемости по отношению к воде и пористости слоя таких частиц. Даны ур-ния для расчета УП. Описан прибор для определения УП твердых частиц различной степени дисперсности методом измерения проницаемости слоя таких частиц. Отмечено, что полученные по этому способу значения УП примерно вдвое превосходят значения УП, полученные ситовым или седиментационным анализом. С. Глебов

9И38. **Смешение сыпучих материалов.** Мидзусина Ацуро, Осака Итиро, Морикава Сёдзо. «Кагаку когаку, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, 24, № 8, 601—602 (японск.).— Исследована работа мешалки, состоящей из двух внешних *1*, *2* и двух внутренних *3*, *4* усеченных конусов, причем *1* и *2* закрыты пластинками *5* и *6* и снабжены несколькими внутренними перегородками *7*; мешалка вращается на горизонтальном валу *8*. Приведены результаты опытов по смешению равных кол-в двуокиси кремния и двухромовокислого калия (размер частиц 35—45 и 200—250 меш) при различных числах оборотов и коэф. заполнения мешалки. Даны кривые в координатах продолжительность смешения — степень смешения. М. Гусев



9И39. **Смешение сыпучих материалов.** Rathmell C. Granular solids mixing. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 4, 116, 119—120 (англ.).—Кратко рассмотрены некоторые конструкции горизонтальных и вертикальных смесителей, даны области их применения и указаны достоинства и недостатки. В. Герцовский

9И40. **Смешение сыпучих материалов.** Fischer John J. Solid-solid blending. «Chem. Engng», 1960, 67, № 16, 107—128 (англ.).—Рассмотрены некоторые свойства твердых сыпучих материалов, особенности процесса смешения, контроль, сравнение методов смешения, оборудование для смешения, вопросы экономики. В. Герцовский

9И41. **Исследование гидродинамики потока при перемешивании жидкостей радиально-лопастными мешалками.** Гзовский С. Я. «Хим. машиностроение», 1960, № 1, 17—20.—Аналитически выведены ур-ния для определения давления в любой точке зон вихревого и невихревого движения жидкости, наибольшей высоты подъема жидкости у стенок сосуда, величины радиуса вихревой зоны. Исследована форма кривой, получающейся при продольном, осевом сечении воронки, образуемой вращающейся жидкостью. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 88816. В. Герцовский

9И42. **Способы измерения мощности, затрачиваемой на перемешивание.** Błasiński Henryk. Metody pomiaru mocy mieszania. «Przem. chem.», 1960, 39, № 7, 414—418 (польск.).—Обзор. Библ. 21 назв. В. Сокольский

9И43. **Изучение транспортировки вязких жидкостей вихревыми насосами.** Itaya Shoju, Nishikawa Takao. «Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs», 1960, 26, № 162, 202—20[illegible] (японск.; рез. англ.).—Изучались гидродинамич. характеристики вихревого насоса при работе на вязких жидкостях. Даны диаграммы влияния вязкости на эти характеристики. Р. Коган

9И44. **Нагнетательные насосы.** Rugenstein [illegible] Verdrängerpumpen. «Maschinenbautechnik», 1960, 9, № 6, 308—309 (нем.).—Рассмотрены последние достижения по созданию насосов для транспортирования и дозировки высоковязких жидкостей. Подробно описан принцип работы беспоршневого 2-цилиндрового газового насоса новой конструкции. Указано, что дозировочные нагнетательные насосы находят все более широкое применение в связи с автоматизацией произв-ва. Библ. 18 назв. М. Плясунов

9И45. **Расчет «негерметичных» вакуумных установок.** Roth Alex. Calculul instalaţiilor de vid «neetanşe». «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 2, 78—83 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Приводится графоаналитич. метод расчета вакуумных установок с «негерметичной» аппаратурой. Рассматриваются характеристики работы вакуум-насосов и влияние на них коэф. герметичности. З. Ханмский

9И46. **Использование безразмерных отношений при установлении программы и оценки результатов приемных испытаний турбокомпрессоров.** Rögener Heinz. Dimensionslose Kennzahlen für die Planung und Auswertung von Abnahmeversuchen an Kreiselverdichtern. «Brennstoff — Wärme — Kraft», 1960, 12, № 9, 377—37[illegible] I (нем.; рез. франц., англ.)

9И47. **Метод лучистой теплопередачи в несмешивающихся потоках.** Пегушин А. В. «Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива», 195[illegible], вып. 8, 82—96.—Применительно к проблеме улучшения лучистого теплообмена между высокотемпературными потоками, не разделенными перегородкой, экспериментально исследовались различные методы достижения несмешиваемости потоков в камерах без разделительной стенки. Определены величины уд. массообмена между 2 параллельными встречнонаправленными потоками в горизонтальных и вертикальных камерах различной конфигурации и выявлена зависимость степени смешиваемости потоков от скоростей движения и соотношения их, а также от конструктивных размеров теплообменной камеры с промежуточным вихревым слоем. А. Ровинский

9И48. Влияние свободной конвекции на теплоотдачу при вынужденном движении жидкости в горизонтальной трубе. Métais B. Wärmeübergang bei strömenden Flüssigkeiten im waagerechten Rohr mit Eigenkonvektion. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, **32**, № 8, 535—539 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследован процесс теплоотдачи в переходной области при течении несжимаемой жидкости в горизонтальной трубе в условиях совместного действия вынужденной и естественной конвекции. Опыты проводились с горизонтальной медной трубой диам. 50 *мм* и длиной 1900 *мм* с рабочим участком 1500 *мм*. Вода в трубе нагревалась конденсирующимся паром или охлаждалась водой; скорость воды 0—0,5 *м/сек*. Т-ры стенки трубы и воды замерялись термопарами. Переход ламинарного режима в турбулентный при наличии естественной конвекции наблюдался при $Re = 1000$; при постоянной т-ре жидкости на входе (25°) и скоростях 0,5—35 *см/сек*, $Pr = 2{,}5 \div 5{,}3$ и $Re > 20\,000$ в условиях нагревания процесс теплоотдачи описывается обычным ур-нием Нуссельта — Крауссольда, которое не учитывает естественной конвекции; при небольших скоростях (порядка 1—2 *см/сек*) между коэф. теплоотдачи, полученными в опытах и рассчитанными по ур-нию Нуссельта — Крауссольда, получены расхождения ~400%, однако при дальнейшем уменьшении скорости влияние естественной конвекции резко падает из-за уменьшения разности т-р стенки и жидкости; входной участок и т-ра жидкости на входе почти не оказывали влияния на процесс теплоотдачи в условиях нагревания. При охлаждении воды влияние естественной конвекции на теплоотдачу выражено слабее, что объяснено меньшей разностью т-р стенки и жидкости; т-ра жидкости на входе оказывает влияние на теплоотдачу. Выведено ур-ние, которое применимо как для нагревания, так и для охлаждения жидкости в горизонтальной трубе при $500 < Re < 20\,000$: $Nu = 1{,}345\, Re^{0{,}339} Pr^{0{,}032} Gr^{0{,}059} (Pr_f/Pr_w)^{0{,}108}$, где индексы F и W относятся к потоку и стенке. Среднее отклонение эксперим. и вычисленных по этому ур-нию величин не превышает 7%. В. Герцовский

9И49. Теплоотдача и гидравлическое сопротивление пластины. Михеев М. А. В сб. «Конвективн. и лучистый теплообмен». М., АН СССР, 1960, 25—32.—В результате теоретич. анализа теплоотдачи и сопротивления при обтекании пластины, подтверждаемого опытными данными, полученными рядом исследователей, установлено. 1. При обработке и обобщении опытных данных целесообразно в качестве определяющей принимать начальную т-ру жидкости. 2. В качестве определяющего размера следует брать длину только нагреваемой или охлаждаемой части пластины: участок гидродинамич. стабилизации не влияет на интенсивность теплоотдачи. 3. Процесс теплообмена зависит от направления теплового потока, что свидетельствует о различии в закономерности изменения скорости и т-ры в пограничном слое, а также о различной его эффективной толщине. Параметр $(Pr_f/Pr_w)^{0{,}25}$ позволяет привести пограничный слой к состоянию, соответствующему течению в изотермич. условиях (индекс f относится к потоку, w — к стенке. 4. Связь между теплоотдачей и сопротивлением выражается соотношением: $Ko_x/Re_{f,x} = 0{,}5\, C_{0,x}$, где $Ko_x = Nu_{f,x}\, Pr_f^{-0{,}43} (Pr_f/Pr_w)^{-0{,}25}$; $C_{0,x}$ — локальное значение коэф. сопротивления (индекс x характеризует локальные значения). Это соотношение позволяет уточнить гидродинамику течения в неизотермич. условиях, основываясь на закономерности теплоотдачи, и наоборот, по гидродинамич. характеристикам для изотермич. потока рассчитать тепловые. 5. В области $4 \cdot 10^4 < Re_x < 10^7$ (турбулентный режим) справедливо ур-ние: $C_{0,x} = 0{,}0592 \cdot Re_x^{-0{,}20}$. В области $Re_x > 10^7 \ldots C_{0,x} = 0{,}27\,(\lg Re_x)^{-2{,}4}$. 6. Относительная шероховатость влияет на Nu и $C_{0,x}$. 7. Установленные для пластины закономерности пригодны для расчета теплоотдачи при внешнем продольном омывании труб, конусов, тел обтекаемого профиля, а также при течении в коротких трубах ($l/d < 10$). Для практич. расчетов теплоотдачи и сопротивления составлена номограмма, выражающая зависимость $Ko = 0{,}5\, C_0 \cdot Re_f$ от Re_f и охватывающая значения $Re_f = 10^3 \div 10^8$. Ю. Петровский

9И50. Теплоотдача от воздуха, нагретого до высокой температуры, к внутренним стенкам трубы в условиях вынужденной конвекции. Zellnik Herbert E., Churchill Stuart W. Convective heat transfer from high temperature air inside a tube. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, 37—42 (англ.).—Исследованы локальные коэф. теплоотдачи на входном участке цилиндрич. трубы с внутренним диам. 25 *мм*, которая охлаждалась водой. Опыты проводились при т-ре воздуха 260—1090°; Re составлял 5000—20 000, т-ра внутренней стенки трубы 22,8—93,3°; плоский профиль т-ры и скорости на входе в трубу достигался пропусканием воздуха через сетки, которые устанавливались перед рабочим участком. Теплоотдача к стенкам трубы описывается ур-нием: $Nu = A_b Re^{0{,}8} Pr^{1/3} (T_b T_s)^{0{,}31+m}$, где T_b и T_s — т-ра основной массы воздуха и внутренней стенки трубы. Даны значения A_b и m при различных условиях теплоотдачи. Указано, что локальный и средний коэф. теплоотдачи для сравнительно невысоких разностей $T_b - T_s$ могут быть рассчитаны по обычным ур-ниям для турбулентного режима при условии, что определяющей т-рой является T_b. В. Герцовский

9И51. Конвективный теплообмен во вращающихся печах. Ludera Leszek. Wymiana ciepła w piecach obrotowych przez konwekcję. «Cement. Wapno. Gips», 1960, **15**, № 6, 173—177 (польск.; рез. русск., франц.).—Рассмотрены условия теплопередачи во всех зонах вращающейся печи и указано, что до т-ры 800° может быть рекомендовано ур-ние: $\alpha_k = 17{,}8\,(WC_p)^{0{,}8} \lambda^{0{,}2} / D^{0{,}2}$, где α_k — коэф. теплоотдачи конвекцией, W — скорость дымовых газов в *м/сек*, C_p — теплоемкость в *ккал/м³ град*, λ — теплопроводность дымовых газов в *ккал/м час град*, D — диаметр печи в *м*. Свыше 800° коэф. теплоотдачи излучением в 2—20 превышают коэф. теплоотдачи конвекцией и α_k следует вычислять по ур-нию: $\alpha_k = 5{,}0\,[1 + (0{,}06t)/100]\, W^{0{,}8}$, где t — т-ра в данной зоне печи. Р. Терехин

9И52. Распределение температур в цилиндре с внутренними источниками и охлаждающем его турбулентном потоке жидкости. Перельман Т. Л. «Инж.-физ. ж.», 1960, **3**, № 11, 72—76 (рез. англ.)

9И53. Градуировка и эксплуатация измерителей тепловых потоков. Карпов Б. И. «Тр. Совещания по расшир. произ-ва и ассортимента теплоизоляц. и акуст. материалов и их применению в стр-ве и других отраслях нар. х-ва», Рига, 1958, 280—300

9И54. Теплоотдача к газу в трубах с насадкой. Schumacher R. Wärmeübergang an Gase in Füllkörper- und Kontaktrohren. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, **32**, № 9, 594—597 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведено обобщение эксперим. данных по теплообмену к воздуху в трубах с металлич. и неметаллич. насадкой на основе изучения влияния на теплоотдачу Re, L/D и d/D, где L и D соответственно длина и диаметр трубы, d — характерный размер насадки. Установлено также, что при $Re < 1600$ для обеих типов насадки Nu убывает с увеличением L/D. При $L/D = \text{const}$ и $d/D = 1/8$ выделены три области изменения Nu от Re; для каждой из них Nu может быть представлен ур-нием $Nu = mRe^n$. В области $Re = (1 \div 16) \cdot 10^2$ постоянная $n = 1{,}17$ для обоих типов насадки. В области Re =

$= (1 \div 10) \cdot 10^4$ для металлич. насадки $n = 0{,}66$, для неметаллич. $n = 0{,}75$; константа m изменяется для каждого вида насадки и отношения L/D. В переходной области $\mathrm{Re} = (1{,}6 \div 10) \cdot 10^3$ однородных значений n и m не найдено. Отмечено, что при $\mathrm{Re} \leqslant 10^4$ и $L/D \leqslant 10 \div 100$ значения Nu для металлич. насадки превышают соответствующие величины Nu для неметаллич. насадки на 23%. Аномально высокие значения коэф. теплоотдачи к воздуху для металлич. насадки при $L/D = 1$, $\mathrm{Re} \leqslant 10^4$ объясняются высокой ее теплопроводностью. Составлены диаграммы для определения $\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Re},\ L/D,\ d/D)$ при изменении параметров в следующих пределах: $\mathrm{Re} = (0{,}1 \div 10^2) \cdot 10^3$, $L/D = 1 \div 10^2$, $d/D = 0 \div 1$. Применение диаграмм иллюстрируется примерами. Р. Артым

9И55. Воздухонагреватель для работы на отходящих дымовых газах от сжигания сернистых мазутов. Рахмилевич Р. З. «Изв. высш. учебн. заведений. Энергетика», 1960, № 4, 82—90.—Исследована работа трубчатого воздухонагревателя (В) с рециркуляцией воздуха; В имел две секции с пучками труб размером $51 \times 1{,}5$ *мм* и длиной 4500 *мм*; в каждой секции было 7 рядов труб по ходу воздуха (общее число труб в секции 35). Поверхность теплопередачи каждой секции 24 *м*². Холодный воздух смешивался с горячим рециркулирующим воздухом в различных пропорциях. В межтрубное пространство воздухонагревателя подавались продукты сгорания отходов мазута или крекинг-газа. Расход топлива 65—136 *кг/час*, т-ра газов на входе 330—500° и на выходе 174—246°, т-ра воздуха на входе 58—115° и на выходе 170—238°, скорость газов и воздуха 12,8—19,0 и 3,8—6,7 *м/сек* соответственно, т-ра стенок труб 100—145°. Коэф. теплопередачи равен 11—16 *ккал/м² час град*; гидравлич. сопротивление В на линии газов при скорости 16—19 *м/сек* составило 65—75 *мм* вод. ст., а на линии воздуха при скорости 5—6 *м/сек* 15—25 *мм* вод. ст. Необходимо один раз в смену в течение 10 мин. обдувать трубы сжатым воздухом для удаления отложений. В. Герцовский

9И56. Метод сравнения теплообменников. Rich Donald G. Coil rating factor puts heat exchanger on a comparable basis. «ASHRAE Journal», 1960, 2, № 6, 50—52, 58 (англ.).—Для сравнения теплообменников с различными коэф. теплопередачи и гидравлич. сопротивления введен фактор $Z = \Delta P \theta_m / \theta_a$ (ΔP—гидравлич. сопротивление теплообменника, θ_m — средняя разность т-р сред, θ_a — разность т-р воздуха на входе и выходе из теплообменника). Приведены графики зависимости Z от величин термич. сопротивления на стороне воздуха, общего термич. сопротивления теплообменника, поверхности теплообмена, веса, объема для трех теплообменников со спиральным оребрением. В. Герцовский

9И57. Выбор устройства для отвода конденсата из аппаратов, обогреваемых паром. Höffer Klaus. Probleme bei Kondensatableitern für dampfbeheizte Apparate der Verfahrenstechnik. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, 32, № 8, 532—535 (нем.; рез. англ., франц.).—Описаны принципы действия и особенности различных устройств для отвода конденсата и удаления газов, их недостатки и преимущества. М. Плясунов

9И58. Схемы трубопроводов теплотехнических установок, попеременно работающих как тепловой насос и холодильная машина. Кумото Йосицугу. «Рэйто, Refrigeration», 1960, 35, № 394, 64—68 (японск.)

9И59. Современное состояние техники термоэлектрического охлаждения. Суга Йосио. «Эйсэй когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit Engng», 1960, 34, № 8, 519—525 (японск.)

9И60. Абсорбционные холодильные машины. Ямадзаки Дзюнъо. «Эйсэй когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit. Engng», 1959, 33, № 9, 497—502 (японск.).—Обзор. Библ. 8 назв. М. Гусев

9И61. Хладагенты и влажность. Кубота Кимио. «Рэйто, Refrigeration», 1960, 35, № 394, 620—626 (японск.).—Приведены данные о растворимости воды в различных хладагентах, в особенности во фреонах. Рассмотрено корродирующее действие хладагентов, гидролизующихся под влиянием влаги с образованием к-т. Даны сведения о в-вах, которые могут быть использованы в качестве обезвоживателей хладагентов. Описаны методы определения содержания влаги в хладагентах. М. Гусев

9И62. Некоторые вопросы расчета выпарных установок. Гуревич М. И. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 76, 110—119.—Предлагается способ более точного расчета предварительного распределения выпариваемой воды по n корпусам многокорпусной выпарной установки, сокращающий объем последующих расчетов. Кол-во греющего пара, поступающего в первый корпус, следует определять по ур-нию $D_1 = (1 + 0{,}07\,n)\,W/n$, где W — кол-во образующегося вторичного пара. При отсутствии отбора экстрапара оптимальное число корпусов установки определяется исходя из миним. стоимости эксплуатации ее и может быть найдено по ур-нию: $n = (Wyd/1000\,\alpha\bar{F})^{0,5}$, где y —коэф. недовыработки пара, d — стоимость 1 *т* греющего пара, в рублях, α — полная стоимость эксплуатации 1 *м*² греющей поверхности, в рублях, $\bar{F}$ — поверхность нагрева однокорпусного аппарата, выпаривающего W *кг/час* пара при тех же параметрах греющего пара и т-ре кипения р-ра, что и в последнем корпусе установки. А. Ровинский

9И63. Тепло- и массоотдача от тонкодиспергированных замедленно движущихся струй жидкости. Manning W. P., Gauvin W. H. Heat and mass transfer to decelerating finely atomized sprays. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, 6, № 2, 184—190 (англ.).—Исследована тепло- и массоотдача от мелких капель воды, образованных при распылении в спец. насадке, к потоку воздуха, движущемуся перпендикулярно или в том же направлении. Исследования проводились на двух различных установках с применением идентичных методов измерения, существенно отличавшихся от общепринятых. Размер получаемых капель и распределение по сечению струи определялись после их осаждения на специально подготовленной поверхности путем измерения под микроскопом; регистрировались капли размером $\leqslant 1$ μ. Степень испарения устанавливалась колориметрич. способом, для чего к воде добавлялась красная краска в разведении $1:10^4$; чувствительность метода позволяла оценивать изменение конц-ии до 10^{-5}%. Т-ра воды в распыленной струе определялась термопарой, проводники которой пропускались через отверстие в тонкой игле для медицинского шприца; установлено, что т-ра воды близка к т-ре влажного термометра в потоке воздуха, используемого для испарения влаги (с точностью до 0,5°). Скорость падения капель измерялась по результатам скоростной киносъемки. Скорость воздуха практически совпадала со скоростью движения мельчайших капель, которая регистрировалась указанным выше способом. Т-ра воздуха в распыленной струе измерялась экранированными жидкостными термометрами. Влагосодержание воздуха определялось по электропроводности хлористого лития, который интенсивно поглощает влагу; прибор специально разработан для этого исследования. В первой установке струя воды распылялась сверху и проходила последовательно через 6 горизонтальных камер, расположенных друг над другом и имевших высоту 75, 100 и 150 *мм*. Сбоку в каждую из камер вводился воздух в таком кол-ве, чтобы скорость его во всех камерах была одинаковой. Во второй установке вода и воздух вводились сверху и двигались прямотоком в стальной трубе внутренним диам. 200 *мм*; в стенке трубы выполнен

6 отверстий для отбора проб и фотографирования. В результате обработки опытных данных установлено, что они удовлетворительно согласуются с ур-ниями, выведенными ранее (Ranz W. E., Marshall W. R., Chem. Engng Progr., 1952, 48, 141, 173): $Nu = 2{,}0 + 0{,}66\, Re^{0,5} Pr^{0,33}$ и $Nu' = 2{,}0 + 0{,}60\, Re^{0,5} Sc^{0,33}$, причем в выражения Nu, Nu′ (тепловой и диффузионный критерии Нуссельта), а также Re входит средний диаметр капель; в выражениях всех критериев фигурируют физ. свойства газового слоя, окружающего каплю (вязкость, плотность, теплопроводность, теплоемкость).

Ю. Петровский

9И64. Механизм переноса вещества от гранулированных частиц к потоку в неподвижном слое. Carberry James J. A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, 6, № 3, 460—463 (англ.).—В качестве определяющего фактора при переносе в-ва от частиц в неподвижном слое к омывающему их потоку принимается диффузия в-ва через последовательно разрушающийся и восстанавливающийся пограничный слой. На основании теории пограничного слоя выведено ур-ние, описывающее перенос в-ва: $J_{BL} = (\bar{k}/U_0)\varepsilon Sc^{2/3} = 1{,}15\, Re^{-0,5}$, где $\bar{k}$ — средняя величина коэф. массоотдачи; U_0 — скорость в полном сечении аппарата; $Re = D_p U_0/\nu\varepsilon$; D_p — диаметр частиц; ε — уд. свободный объем слоя; ν — кинематич. вязкость. Опытные данные, полученные различными исследователями с газами и жидкостями ($Sc = 0{,}6 \div 10\,500$), хорошо согласуются с теоретич. ур-нием. В области $Sc < 1$ следует ожидать менее резко выраженного влияния Sc: показатель степени при Sc стремится к 0,5. Это заключение нуждается в эксперим. проверке. Ю. Петровский

9И65. Применение гидроинтегратора для расчета процессов диффузии. Cojereanu Didina, Florescu N., Oprescu M., Coilan Fl. Integrator hidraulic aplicat la procese de difuziune. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 7, 417—419 (рум.).—Описано применение гидроинтегратора Лукьянова для решения задач при анализе диффузионных процессов.

З. Хаимский

9И66. Влияние массопередачи на коалесценцию капель. Groothuis H., Zuiderweg F. J. Influence of mass transfer on coalescence of drops. «Chem. Engng Sci.», 1960, 12, № 4, 288—289 (англ.).—Исследовано влияние направления массопередачи на коалесценцию (К) капель в ячейке, состоящей из двух капилляров, расположенных на одной горизонтальной оси и погруженных в сплошную фазу. Жидкости подавались по капиллярам, образуя на выходе из них соприкасающиеся капли. Время К капель после первого соприкосновения при отсутствии растворенного в-ва изменяется в широких пределах для исследованных систем, причем среднее время для разных систем заметно отличается. Если в-ва растворены в каплях, то К происходит почти сразу после первого соприкосновения, независимо от того, является дисперсной фазой вода или органич. р-ритель. В том случае, когда растворенное в-во находится в сплошной фазе, К сильно замедляется и в некоторых случаях совсем не происходит, несмотря на большой размер капель. Результаты сопоставлены с данными по поверхностному натяжению в этих системах. К. Сакодынский

9И67. Пленочная, молекулярная и высоковакуумная дистилляция в теории и практике. Kirsanov I. Dünnschicht-, Molekular- und Kurzweg-Destillation in Theorie und Praxis. «Riechstoffe und Aromen», 1960, 10, № 7, 229—230, 232—233 (нем.).—Обсуждаются теоретич. принципы и некоторые технологич. особенности процессов пленочной, мол. и высоковакуумной дистилляции.

В. Коган

9И68. Дистилляция и регулирование работы колонны. Части II, III. Keith R. Distillation and column control. Parts II, III. «S. Afric. Engr.», 1960, 51, № 505, 35, 37, 39, 41; № 506, 35, 37, 39, 41, 43 (англ.).—II. Рассмотрены соотношения между флегмовым числом и числом тарелок, высказаны соображения о выборе оптимального значения флегмового числа. Отмечены особенности ректификации многокомпонентных смесей. Описаны системы регулирования поступления исходной смеси в колонну, отбора дистиллята и нижнего продукта, поддержания постоянного давления в условиях ректификации под вакуумом. III. Рассмотрены применяемые системы автоматич. регулирования давления в дистилляционных колоннах, работающих при повышенном давлении, а также системы контроля и регулирования кол-ва подводимого тепла, флегмового числа, т-ры поступающей на разделение смеси. Часть I см. РЖХим, 1960, № 21, 85048.

Ю. Петровский

9И69. Ректифицирующее действие насадочных колонн по данным новых измерений в свете теории подобия. Hausen H. Rektifizierwirkung von Füllkörpersäulen nach neueren Messungen im Lichte der Ähnlichkeitstheorie. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, 32, № 8, 509—512 (нем.; рез. англ., франц.).—Приводятся результаты опытов по определению эффективности стеклянных колец Рашига размером 4,2 × 4,1 *мм* и 24 × 24,5 *мм* в колоннах диам. 25 и 150 *мм* при ректификации смесей бензола и гептана. Высота слоя насадки равна соответственно 60 и 360 *мм*. По опытным данным рассчитывались значения высоты насадки, эквивалентной единице переноса массы, отнесенной к паровой фазе (H_D). Результаты опытов находятся в соответствии с данными, полученными ранее для насадки из стеклянных шариков, и обнаруживают сильную зависимость ректифицирующего действия колонны от отношения расходов жидкости и пара F / D при различных составах исходных смесей. В соответствии с теорией подобия опытные данные для колец Рашига различного размера группируются около одной кривой в координатах $(H_D / d)(F / D)^{0,536} = f(D / D\,(\text{кр.}))$, где d — диаметр кольца Рашига и D(кр.) — предельно допустимый расход пара. В. Коган

9И70. Анализ способов определения эффективности колонных аппаратов тарельчатого типа. Евстафьев А. Г. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливо», 1960, № 4. 179—184.—Рассматриваются различные способы определения эффективности ректификационных тарелок: по среднему числу теоретич. тарелок, приходящихся на одну действительную тарелку, $\eta_{тср}$ или по числу единиц переноса массы для тарелки $m_{ут}$. Связь между величинами $\eta_{тср}$ и $m_{ут}$ выражается ур-нием $\eta_{тср} = 1 - \exp(-m_{ут})$ Способы оценки эффективности тарельчатых аппаратов не учитывают особенности работы аппарата перекрестного тока, в связи с чем теряет свою ценность применение способа оценки эффективности тарелок по числу единиц переноса массы. Получено следующее ур-ние, учитывающее особенности перекрестного тока жидкости и пара $\eta_{тср} = E_{пж}(\exp A_i - 1) / A_i$, где $A_i = (a / \varphi) E_{пж}(1 - E_{ж})$, $E_{пж}$ — точечный к. п. д. тарелки, характеризующий степень полноты взаимодействия между жидкостью и паром, $E_{ж}$ — к. п. д., характеризующий полноту массообмена между соседними слоями жидкости, a и φ — соответственно угловые коэф. линии равновесия и рабочей линии. В. Коган

9И71. К расчету насадочных ректификационных колонн. Billet Reinhard. Zur Vorausberechnung von Füllkörpersäulen für die Rektifikation. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, 32, № 8, 517—520 (нем.; рез. англ., франц.).—На основании опытных данных о ректификации систем этанол — вода, бензол — дихлорэтан, бензол — толуол и дихлорэтан — толуол в колоннах с на-

садкой из колец Рашига размером от $8 \times 8 \times 1{,}5$ *мм* до $50 \times 50 \times 5$ *мм* при отношении диаметров колонны и колец Рашига φ в пределах от 12 до 22 выведены эмпирич. ур-ния для расчета высоты насадки. Расчет предельно допустимой скорости пара W_D рекомендуется производить по ур-нию: $W_D = C\sqrt{1/\gamma_D}$ в *м/сек*, где γ_D — уд. вес пара в *кг/см*³ и C — эмпирич. коэф., зависящий от диаметра кольца Рашига d в *мм* и равный 0,85 для $d = 8$; 1,3 для $d = 25$; 1,45 для $d = 35$ и 1,55 для $d = 50$. При высоте слоя насадки $H < 1$ *м* разделительное действие, оцениваемое числом теоретич. тарелок n_t, изменяется в зависимости от H нелинейно. При $H > 1$ *м* n_t изменяется прямо пропорционально H. Исходя из этого, для определения потребной высоты слоя насадки рекомендуется ур-ние $H = 1 + (n_t - 0{,}13\xi)(10 + d)/120$, *м*, где n_t — потребное число теоретич. тарелок, рассчитываемое известными способами, и ξ — коэф. сопротивления слоя насадки, определяемый по ур-нию $\xi = 2g\Delta pd\cdot 10^{-3}/W_D^2\gamma_D$, где Δp — гидравлич. сопротивление слоя насадки высотой 1 *м* при скорости пара W_D в *мм* вод. ст. и g — ускорение силы тяжести. Рассчитанные по приведенному ур-нию значения H сопоставлены с опытными данными, полученными ранее (Fenske M. R., Lawroski S., Tongberg C. O., Ind Engng Chem., 1938, **30**, 297), по ректификации смесей гептана и метилциклогексана в колонне диам. 51 *мм* и высотой 2,59 *м* с насадкой размером 6,4, 9,5 и 12,7 *мм*. Рассчитанные значения H в большинстве случаев несколько превышают опытные. В. Коган

9И72. **Диаграмма Мак-Кэба — Тиле для идеального каскада.** Surowiec Alfred J. McCabe-Thiele diagram for the ideal cascade. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 9, 789 (англ.).—Описывается графич. расчет числа теоретич. тарелок при ректификации бинарной смеси по методу Мак-Кэба — Тиле. В. Коган

9И73. **Графическое изображение состава и температуры бинарной жидкой смеси в ректификационной колонне.** Smittenberg J. Graphical representation of composition and temperature of a binary liquid in a rectifying distillation column. «Recueil trav. chim.», 1960, **79**, № 6, 635—638 (англ.).—Рассматривается графич. изображение изменения т-р и составов жидкости и пара по высоте колонны при ректификации бинарной смеси, исходя из предположения, что высота колонны, эквивалентная одной теоретич. тарелке, для данной бинарной смеси не зависит от состава. При бесконечном флегмовом числе зависимость составов жидкости и пара от высоты колонны изображается одной кривой линией. При конечном флегмовом числе получаются различные кривые для жидкости и пара, причем различие между этими кривыми возрастает с уменьшением флегмового числа. В. Коган

9И74. **Расчет распределения компонентов, содержащихся в микроколичествах, в многоступенчатой экстракционной колонне.** Bieß Günter. Rechnerische Ermittlung der Verteilung von Spurenkomponenten in einer Mehrstoffextraktionskolonne. «Chem. Techn.», 1960, **12**, № 7, 399—401 (нем.).—Получены ур-ния для расчета конц-ий микрокомпонентов в фазе экстракта и рафината путем составления и совместного решения ур-ний материального баланса для отдельных теоретич. ступеней экстракционной колонны и ур-ний равновесия. При этом предположено, что на распределение макрокомпонентов не влияет присутствие микрокомпонентов, а распределение последних зависит от распределения макрокомпонентов. К. Сакодынский

9И75. **Метод расчета высоты противоточных насадочных и тарельчатых колонн в процессах растворения однокомпонентной диспергированной фазы.** Броунштейн Б. И. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 9, 2056—2062.—Аналитически рассмотрен процесс растворения диспергированной фазы в сплошной фазе в противоточной насадочной или тарельчатой колонне и получены ур-ния для вычисления размеров колонны в предположении, что сплошная фаза не растворяется в диспергированной и приведенный коэф. растворения $K_n = K\sigma S/V_g$ не зависит от V_g и y. Полученные расчетные ур-ния преобразованы также и для случая, когда зависимостью K_n от V_g и y пренебречь нельзя, однако использование их возможно только после эксперим. нахождения характера этой зависимости. Здесь K — коэф. растворения, отнесенный к единице межфазовой поверхности, σ — поверхность раздела фаз в единице объема, S — площадь сечения колонны, V_g — скорость подачи дисперсной фазы, y — конц-ия дисперсной фазы в сплошной. А. Ровинский

9И76. **Обобщающий критерий для процесса адсорбции в жидкой фазе.** Jones Herbert L., Stuart Edward B. Correlating criteria for liquid — phase adsorption. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 2, 332—335 (англ.).—Ранее предложенные ур-ния для расчета кривой равновесия между жидкой бинарной смесью и адсорбентом (РЖХим, 1959, № 20, 71697) при некоторых условиях указывают на наличие азеотропной точки, которой в действительности не существует. Получены равновесные кривые при адсорбции в статич. условиях смесей бензола с циклогексаном на трех сортах силикагеля, характеризующихся объемом пор 0,429—1,0876 *см*³/*г*, уд. поверхностью 699—290 *м*²/*г* и средним диаметром пор 24,6—149,5 А; опыты проводились при т-рах 8° и 78,2°. Расчеты по первоначальному ур-нию указали на наличие азеотропных точек, положение которых изменялось в зависимости от характеристик адсорбента. Расчеты по модифицированному методу дали равновесные кривые без азеотропных точек, удовлетворительно совпадающие с эксперим. данными во всем охваченном интервале диаметров пор и т-р. А. Ровинский

9И77. **Агрегат для измельчения и сушки влажных зернистых материалов.** Моримото Масухиро. «Нэнрё оёби нэнсё», 1960, **27**, № 3, 234—240 (японск.).—Описан агрегат, состоящий из устройства для нагревания воздуха, вертикального аппарата для измельчения, циклона и вентилятора; нагретый воздух поступает в нижнюю часть аппарата, из которого он увлекает измельченный влажный материал; последний высушивается нагретым воздухом в трубопроводе, между аппаратом для измельчения и циклоном, в котором высушенные твердые частицы отделяются от воздуха. Отмечено, что данный агрегат может быть использован для обработки зернистых материалов с размером частиц от 12 *мм* до нескольких микрон при содержании влаги до 300%, причем объемный коэф. теплопередачи достигает 8000 *ккал/м*³ *час град*. Даны результаты опытов по измельчению и сушке в описанном агрегате карбоната кальция, карбоната магния, окиси железа, талька и глины. М. Гусев

9И78. **Сушка в псевдоожиженном слое в колоннах с перфорированными тарелками.** Такахаси Канъити. «Кэмикару эндзинияренгу», 1960, **5**, № 8, 763—765 (японск.).—Даны краткие сведения об особенностях процесса в псевдоожиженном слое. Даны схемы сушильных установок. Приведены данные о сушке песка, каменного угля, сульфата аммония и кокса. М. Гусев

9И79. **Сушка инфракрасными лучами, испускаемыми твердой поверхностью нагреваемого газом тела.** Ханэсака Дзюндзи. «Нэнрё оёби нэнсё», 1959, **27**, № 1, 1—11 (японск.)—Кратко рассмотрен принцип сушки ИК-лучами, испускаемыми твердой поверхностью тела, нагреваемого газом (газорадиационный способ нагревания). Описаны различные виды горелок, генерирующих ИК-излучение, и даны некоторые схемы сушильных устройств. Отмечены области применения

указанного способа нагревания, в частности, для сушки бумаги и лакокрасочных покрытий. М. Гусев

9И80. **Вертикальная сушилка фирмы Убэ.** Хамадзаки Киёси. «Кэмикару эндзиниярингу», 1960, 5, № 8, 778—788 (японск.).—Описаны конструкция и принцип действия сушилки, предназначенной для сушки влажных зернистых материалов с размером частиц ⩽ 50 *мм*, которые не обладают большой адгезионной способностью, в частности измельченных угля, пирита и известняка; сушилка представляет собой вертикальный цилиндрич. корпус, внутри которого на вертикальном валу вращается ряд горизонтальных полок, причем каждая полка состоит из ряда узких секторов (подобно вееру); каждый из секторов в определенной точке своего кругового пути поворачивается на некоторый угол, в результате чего высушиваемый материал ссыпается на нижележащую полку. М. Гусев

9И81. **Вертикальные сушилки фирмы Убэ.** Хамадзаки Киёси, Акимото Томоюки. «Нэнрё оёби нэнсё», 1960, 27, № 6, 567—578 (японск.).—См. реф. 9И80

9И82. **Измельчение.** Rumpf Hans. Zerkleinern. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, **102**, № 28, 1335—1338, V (нем.; рез. англ.).—Ежегодный обзор. Библ. 39 назв. Е. Штейн

9И83. **Способ получения порошкообразных веществ в соответствии с Японским промышленным стандартом Z 8901-1958 и измерение размеров частиц этих веществ.** Ояма Йоситоси, Савабатакэ Ясуси. «Рикагаку кэнкюсё хококу, Repts Inst. Phys. and Chem. Res.», 1960, 36, № 1, 104—113 (японск.).—Рассмотрен способ получения порошкообразных в-в (песок, тальк, портланд-цемент) с определенным размером частиц, применяемых для стандартных испытаний различных промышленных устройств (в частности, пылеосадительных камер). Исследовано распределение частиц порошкообразных в-в по размеру и указано, что в случае применения шаровой мельницы это распределение удовлетворяет ур-нию Розина-Раммлера.

Из резюме авторов

9И84. **Влияние химических реагентов и термообработки на эффективность измельчения в шаровой мельнице.** Nakayama Hidetaro, Suzuki Tetsuo, Okubo Tsutomu. «Сого сикэнсё пэмпо, Annual Rept Engng Res. Inst. Fac. Engng, Univ. Tokyo», 1960, **18**, № 2, 143—145 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние 4%-ных водн. р-ров HCl, NaOH, $NaHCO_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, NaCl, KCl на процесс измельчения кварцевого песка; для сравнения несколько опытов проводились с сухим песком и песком, смоченным водой. Установлено, что прибавление указанных р-ров несколько увеличивает сферичность измельченных частиц и уменьшает их размеры. Указано, что термообработка при 100—600° не оказывает заметного влияния на эффективность измельчения. В. Герцовский

9И85. **Тонкое измельчение без применения вальцовой мельницы.** Penndorf F. Feinzerkleinerung ohne Walzenstuhl «Dtsch. Müller-Ztg», 1960, **58**, № 5, 101—106 (нем.).—Показано, что тонкое измельчение мягких исходных материалов (особенно в пищевой пром-сти) с успехом может быть осуществлено в быстроходных ударных и вихревых мельницах. Описаны принципы действия основные типы и особенности конструкций наиболее современных ударных и вихревых мельниц, выпускаемых в ФРГ и Швейцарии и обеспечивающих, как показали исследования, необходимую тонкость помола. Приведены диаграммы, на которых в координатах остаток на сите — размер ситовой ячейки, даны результаты измельчения различных продуктов на разных типах мельниц. М. Плясунов

9И86. **Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. [Учебник для механ. фак. технол. ин-тов и ин-тов хим. машиностр.].** Плановский А. Н, Николаев П. И. М., Гостоптехиздат, 1960, 551 стр., илл., 13 р.

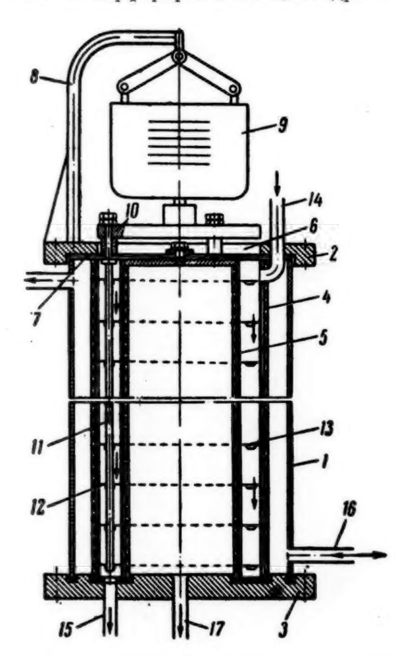
9И87. **Физические основы технической гидродинамики. Том. 1. Гидро- и аэростатика. Движение идеальной жидкости.** Tietjens O. Strömungslehre. Physikalische Grundlagen vom technischen Standpunkt. Bd. 1. Hydro- und Aerostatik Bewegung der idealen Flüssigkeit. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1960, XVI, 536 S., ill. (нем.)

9И88. **Руководство по фильтрованию.** Handbook of filtration. Filtertown, 1960, var. pag., ill., 2.50 doll. (англ.)

9И89. **Холодильная техника. Энциклопедич. справочник. В 3-х кн. Кн. 1. Техника производства искусственного холода.** Бадылькес И. С., Бухтер Е. З., Вейнберг Б. С. и др. М., Госторгиздат, 1960, 544 стр., илл., 27 р.

9И90. **Способ аэрирования жидкостей.** Иванов А. А. Авт. св. СССР 127246, 25.03.60.—Описан способ аэрирования жидкостей при малых расходах воздуха или малой степени аэрации. Предлагаемый аэратор состоит из вертикально установленного диффузора (Д), помещенного в резервуар с жидкостью. В средней части Д расположен распределитель, куда под давлением поступает воздух. С помощью пропеллерного насоса, смонтированного в верхней части Д, создается нисходящий поток жидкости, увлекающий вниз поданный в Д воздух, который за счет кинетич. энергии потока подвергается дополнительному изотермич. сжатию, благодаря чему снижается уд. расход энергии на аэрирование. Б. Сумм

9И91. **Устройство для обработки суспензий.** Hagen Joseph. Einrichtung zum Behandeln von Suspensionen. [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 341797, 15.12.59.—В цилиндрич. кожухе *1* с крышкой *2* и дном *3* помещены два соосных перфорированных цилиндра *4* и *5*, причем внутренняя сторона цилиндра *4* и внешняя сторона цилиндра *5* покрыты фильтровальной тканью. В *2* имеется отверстие *6*, под которым расположена уплотнительная резиновая пластина *7*. На *2* установлен

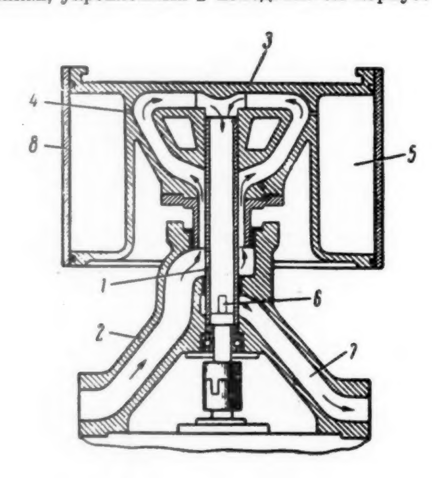


кронштейн *8*, к которому подвешен вибратор *9*, жестко соединенный с дугой *10*. К последней прикреплены штанги *11*, несущие кольцевые горизонтальные перегородки *12* с равномерно расположенными на них конич. отверстиями *13*. По штуцеру *14* в кольцевое пространство между *4* и *5* поступает сгущаемая суспензия, которая подвергается вибрации под воздействием *12* и перемещается сверху вниз через *13*; сгущенная суспензия удаляется по штуцеру *15*. Фильтрат проходит через фильтровальную ткань и попадает в кольцевое пространство между *1* и *4* и в цилиндрич. пространство внутри *5*, из которых он удаляется по штуцерам *16* и *17*. Жидкость для промывки сгущенной суспензии поступает по штуцеру *16* в пространство между *1* и *4* и проходит через обе фильтровальные перегородки внутрь *5*, откуда удаляется по штуцеру *17*. Жидкость для промывки фильтровальной ткани подается по штуцерам *16* и *17* и удаляется по штуцеру *15*. Преимуществом рассмотренного устройства является то, что при воздействии вибрации достигается однородность сгущенной суспензии, в результате чего улучшаются условия ее промывки. Это устройство особенно пригодно для разделения тонкодисперсных суспензий.

И. Мезенцев

9И92. **Фильтр для очистки электролита.** Симада Масадзо. Японск. пат. 4942, 11.05.60.—Описан вертикальный цилиндрич. фильтр со слоем песка в качестве фильтрующего материала; фильтр отличается способом промывки слоя песка обратным потоком воды с использованием размещенных внутри фильтра направляющих желобов для удаления загрязнений. М. Гусев

9И93. **Центрифуга периодического действия для разделения суспензий.** Dega Robert L. Centrifuge for clarifying fluid. [General Motors Corp.]. Пат. США, 2898037, 4.08.59.—Полый вал *1* центрифуги вращается в подшипниках, укрепленных в неподвижном корпусе *2*;



на *1* находится барабан *3*. Суспензия по каналу *2* подается в *3* (как показано стрелками). Твердые частицы, отброшенные центробежной силой, через отверстия *4* поступают в осадительную камеру *5*. Осветленная жидкость через *1* и отверстия *6* проходит в канал *7*. Съемный кожух *8* позволяет быстро выгружать осадок при остановке центрифуги. Р. Коган

9И94. **Гомогенизатор.** Jones James B., Yocom Kenneth H. Homogenzing method and apparatus. [Aeroprojects, Inc.]. Пат. США, 2917386, 15.12.59.—Описаны аппарат и метод для приготовления эмульсий и суспензий с размером частиц дисперсной фазы < 10 μ. Смесь жидкостей (или жидкости и твердых частиц) и воздух подают по двум коаксиальным трубам, причем указанная смесь проходит по кольцевому каналу, а воздух, давление которого > 1,7 *ат*, проходит по внутреннему каналу со звуковой или сверхзвуковой скоростью. У выхода газовый поток увлекает смесь и с силой ударяет ее о металлич. барьер, расположенный под прямым углом по отношению к направлению движения газа и жидкости. Устройство помещено в кожухе, на дне которого собирается образовавшаяся суспензия или эмульсия. В. Герцовский

9И95. **Устройство для поддержания постоянной концентрации летучего компонента в смеси.**—Procédé et dispositif pour maintenir constante la concentration de substances volatiles dans des mélanges liquides [Josef Giladi, Fajvel Rajzman, Israel Cohen]. Франц. пат. 1212687, 25.03.60.—Предложено устройство для поддержания постоянной конц-ии летучего компонента, растворенного в жидкости. Резервуар (Р) с жидкостью содержащей летучий компонент, соединен трубопроводом с небольшим бачком (Б), в который с помощью насоса непрерывно подается на анализ небольшое кол-во жидкости из резервуара. Пары жидкости, в состав которых входят пары летучего компонента, отсасываются вакуум-насосом из Б, проходят газоанализатор, связанный с прибором, преобразующим показания величины конц-ии летучего компонента в электрич. импульсы, и возвращаются в Б, барботируя через находящуюся в нем жидкость. Сигналы от преобразователя импульсов передаются на устройство, управляющее краном подачи в Р с жидкостью летучего компонента. При уменьшении конц-ии последнего ниже допустимого предела кран открывается и в Р поступает дополнительное кол-во летучего компонента. Б расположен выше Р и по второй трубе самотеком происходит постоянное перетекание из Б в Р избытка отбираемой насосом пробы. И. Рискин

9И96. **Усовершенствование теплообменников.**—. Verbetering aan warmteuitwisselaars. [E. Wellens]. Бельг. пат. 546599, 23.10.59 (флам.).—Патентуется конструкция парового водоподогревателя, используемого в системе центрального водяного отопления. Циркуляционная вода, прошедшая отопительные радиаторы и охлажденная в них, поступает в нагреватель снизу через штуцер *1* и движется через пучок трубок *2*. В межтрубное пространство *3* через верхний боковой штуцер *4* вводится греющий пар под определенным избыточным давлением, который конденсируется на наружной поверхности *2*, нагревая движущуюся через них воду. В нижней части *2* на $^1/_6$ их длины выполнены отверстия *5*, через которые образовавшийся конденсат попадает в *2*, где смешивается с водой, выходя вместе с нею через штуцер *6*. Избыток воды в системе, соответствующий кол-ву образовавшегося конденсата, непрерывно выводится из расширительного бачка. Аппарат характеризуется высокой эффективностью. Ю. Петровский

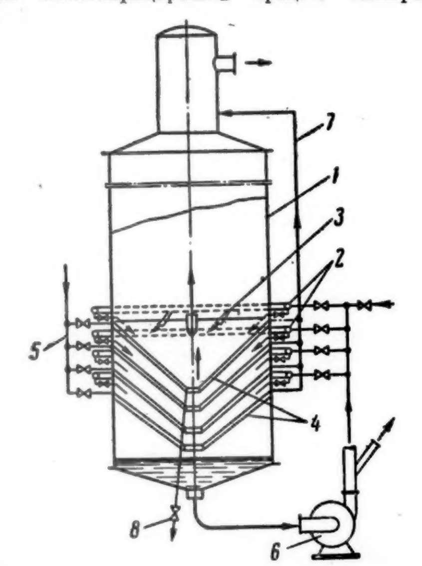
9И97. **Плоскопараллельная насадка для охлаждения жидкостей.**—Système de ruissellement pour le refroidissement des liquides. [M. Hamon]. Бельг. пат. 552881, 15.01.60.—Описана система крепления листов насадки, по которым стекает охлаждаемая жидкость. Последние опираются заплечиками на две бетонные балки с гнездами для установки листов. В листах име-

ются отверстия, через которые продеваются стержни, удерживающие листы на одинаковом расстоянии друг от друга и придающие аппарату жесткость. На стержнях имеются пазы, в которые при подъеме стержней вверх плотно входят верхние края отверстий в листах. Подобная насадка может применяться в градирнях. З. Хаимский

К реф. 9И98

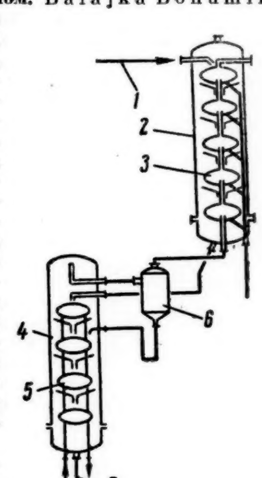
9И98. Выпарной аппарат. Bělorovský Ivan. Zařízení pro samoodpařování kapalin. Чехосл. пат. 91110, 15.07.59.—Жидкость при т-ре кипения подают по штуцеру *1* в сборник *2*, разделенный на две части вертикальной перегородкой *3*. Частично упаренная жидкость с увеличившимся уд. весом проходит в камеру *4*, а часть этой жидкости через верхний край *3* попадает во второе отделение *2* и, пройдя сквозь отверстие *5*, смешивается с поступающей в выпарной аппарат жидкостью. Кипящая жидкость через перегородку *6* и трубу *7* попадает в сосуд *8*, где происходит интенсивное испарение. Указано, что, меняя высоту *6*, можно устанавливать оптимальный режим испарения в сосуде *8*. В. Герцовский

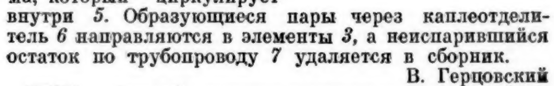
9И99. Выпарной беструбный аппарат системы СБЯ-59. Скриплев В. Е., Буряков Н. И., Яценко К. Ф. Авт. св. СССР 125237, 8.01.60.—Предложена конструкция беструбного выпарного аппарата, позволяющая интенсифицировать процесс выпаривания



жидкости и уменьшить отложение солей на поверхности нагревания. Жидкость подается в аппарат *1* по коллекторам *2* и через патрубки *3* распределяется тонкой пленкой по внешним поверхностям конич. полостей *4*, причем направление *3* таково, что жидкость получает вращательное движение. Греющий пар подают в полости по коллектору *5* противотоком к пленке выпариваемой жидкости. Собирающаяся на дне аппарата жидкость насосом *6* вновь направляется к *2*; часть жидкости отбирается из насоса в качестве конечного продукта. Греющий пар отводится из установки по линии *7*; конденсат выводится из установки по линии *8*. В. Герцовский

9И100. Установка для дистилляции высококипящих жидкостей под вакуумом. Balajka Bohumil. Způsob vakuové destilace kapalin s vysokým bodem varu. Чехосл. пат. 92121, 15.10.59.—Смесь, подлежащую дистилляции, по трубопроводу *1* подают в конденсатор *2* на поверхность верхнего элемента *3*, представляющее собой линзообразное тело. Смесь стекает по элементам *3* тонким слоем, нагреваясь при этом за счет теплоты конденсации паров дистиллята, проходящих внутри элемента. Нагревшаяся смесь подается в дистилляционную колонну *4*, в которой также находятся расположенные друг над другом элементы *5*, выполняющие роль насадки Смесь стекает по элементам *5* и испаряется при этом за счет тепла даутерма, который циркулирует внутри *5*. Образующиеся пары через каплеотделитель *6* направляются в элементы *3*, а неиспарившийся остаток по трубопроводу *7* удаляется в сборник. В. Герцовский





9И101. Способ удаления полярных загрязнений из газов и паров. Zlámal Zdeněk, Kazda Antonín. Způsob odstraňování polárních nečistot z plynů a par. Чехосл. пат. 89822, 15.04.59.—Предложен способ очистки газов и паров от полярных примесей, не устраняемых обычными физ.-хим. методами и способных связываться к-той. Пар или газ пропускают через колонку, наполненную силикагелем, предварительно пропитанным до насыщения H_2SO_4, где происходит селективная адсорбция полярных примесей, чему способствует также хроматографич. действие носителя. H_2SO_4, насыщенная примесями, затем десорбируется, а отработанный силикагель регенерируют промыванием водой, сушкой и повторным насыщением H_2SO_4. Пример. 600 *г* силикагеля пропитали 400 *г* 96%-ной H_2SO_4 и загрузили в две колонки, через которые пропустили со скоростью 2,5 *л/мин* смесь пропана и бутана при т-ре 20°. В 1 *кг* смеси содержалось 98 *мг* S и следы олефинов. После пропускания через колонки примесей S и олефинов не обнаружено. В. Елинек

9И102. Колонна для экстракции в системе жидкость — жидкость. Míšek Tomáš. Kolona pro extrakci kapaliny kapalinou. Чехосл. пат. 92281, 15.10.59.—Предложены конструкции перфорированных и щелевых тарелок без переливного порога, обеспечивающих благоприятные условия для протекания несмачивающей жидкости. С этой целью вся поверхность тарелки или ее часть выполнена под некоторым углом к горизонтальной плоскости (напр., в виде конуса, полусферы): при этом образуется более высокий слой несмачивающей жидкости, что облегчает ее прохождение сквозь отверстия в тарелке. В. Герцовский

9И103. Устройство для экстрагирования различных веществ с помощью механических колебаний. Sauter Eugen. Einrichtung zum Auslaugen von Stoffen mittels mechanischer Schwigungen. [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 973167, 17.12.59.—Предложено устройство для экстрагирования р-рителями из р-ра различных в-в; интенсификация процесса экстрагирования достигается посредством создания механич. колебаний в звуковой или ультразвуковой области с одновременным нагреванием обрабатываемой смеси в поле высокочастотного конденсатора. Устройство характеризуется тем, что один из электродов высокочастотного конденсатора является одновременно одним из электродов пьезоэлектрич. генератора колебаний, служащего для создания механич. колебаний в обрабатываемой смеси. Таким образом, основное отличие предлагаемого устройства от других, работающих по тому же принципу, заключается в меньшем числе электродов, чем обусловливается бо́льшая простота конструкции аппаратов. М. Плясунов

9И104. Печь для проведения каталитических гетерогенных процессов. Gross Gustav Adolf. Kontaktofen. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 343377, 15.02.60.—Внутри горизонтального барабана с отверстиями для входа и выхода газа перпендикулярно к направлению его движения расположены не менее двух вертикальных слоев катализатора, проницаемых для газа и состоящих из твердых частиц. Последние удерживаются поперечными перегородками, перфорированными в большей части поперечного сечения барабана. В каждом из отсеков барабана имеются боковые отверстия с приспособлениями для ввода и вывода катализатора под действием силы тяжести. Эти приспособления представляют собой штуцера со шлюзовыми затворами Штуцера присоединяются на фланцах к устройствам для подачи и удаления катализатора. Л. Херсонская

9И105. Способ разделения жидких и твердых продуктов реакции. Reppe Walter, Baur Karl, Schweter Walter. Verfahren und Vorrichtung zur Zerlegung flüssiger und fester Reaktionsprodukte. [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1032217, 27.11.58.—Водяной пар подают таким образом в сосуд с водой, чтобы над поверхностью воды образовался пароводяной вихревой поток, в который вводят разделяемую смесь. Жидкие компоненты смеси испаряются и уносятся вихревым потоком через конденсатор в разделительную камеру, где освобождаются от воды, а твердые компоненты смеси оседают на дно сосуда, откуда периодически или непрерывно удаляются. Разделение ведут в сосуде с конич. днищем сообщенным снизу с приемником для твердых компонентов. Для обеспечения постоянного уровня воды в сосуде в верхней части его предусмотрен слив (на уровне верха его конич. части). На глубине 10—30 *см* ниже уровня воды в сосуде устроен ввод пара в виде горизонтальной кольцевой трубки с отверстиями. Разделяемая смесь вводится в сосуд на уровне 0,5 высоты его цилиндрич. части. Преимущества способа: 1) нестойкие при повышенных т-рах жидкие компоненты быстро испаряются, находясь лишь непродолжительное время в соприкосновении с паром; 2) значительно снижается полимеризация легко полимеризующихся жидких компонентов, в особенности в присутствии катализаторов; 3) твердые компоненты могут непрерывно (или периодически) удаляться из системы; такой способ удаления твердых компонентов препятствует их отложению на стенках. Я. Кантор

См. также: Центрифуга 9Н356. Гидроциклоны 9Н360, 9П484. Теплоизоляционные материалы 9К275. Выпаривание 9П485, 4П486, 4П487. Ректификация 9М164. Сушка 9Н380. Химич. реакторы 9М165. Трубы из пластмасс 9П87

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редактор *Н. Я. Феста*

9И106. Автоматизация химических производств. Миядзаки Сэйити. «Отомэсён, Automation», 1960, 5, № 8, 41—45 (японск.)

9И107. Введение в метод корреляции. Schäfer O. Eine Enführung in die Korrelations-Methode. «Regelungstechnik», 1960, 8, № 9, 312—314 (нем.).—В статье обсуждается возможность применения корреляционного метода для определения статич. и динамич. свойств объектов регулирования. Показывается построение автокорреляционных и перекрестнокорреляционных функций. И. Ихлов

9И108. Методы выбора места и величины экстремального значения. Kaltenecker H. Methoden und Anwendungsgebiete der Extremwert- und Extremort-Auswahl. «Regelungstechnik», 1960, 8, № 9, 293—297 (нем.; рез. англ.).—При регулировании процессов по нескольким точкам часто бывает необходимо обеспечение непревышения значения параметра в любой из регулируемых точек определенного экстремума. Так, напр., при регулировании т-ры в печи необходимо, чтобы ни в одной из точек т-ра не превышала заданной. Для этой цели применяют спец. устройства, которые определяют точку, где значение параметра является экстремальным, и регулируют процесс по этой точке. Определение экстремальной точки производится непрерывно. Показываются возможности построения таких устройств механич., пневматич., гидравлич. и электрич. путями. Приводятся примеры регулирования по экстремальной точке. Возможно также построение таких систем, где, кроме регулирования параметра, в экстремальной точке производится также автоматич. перемещение экстремума по точкам в зависимости от величины экстремума. И. Ихлов

9И109. Регуляторы качества для процессов подкисления и хлорирования. Альбицкий Н. М. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2(14), 76—79.— В ГИПХ'е разработана схема автоматич. регулирования узла подкисления р-ров. В качестве датчика использована специально разработанная ячейка pH-метра с Sb-электродом и термокомпенсацией при помощи термометра сопротивления. Приведены 2 варианта схемы автоматич. регулирования процесса подкисления. Для автоматич. регулирования хлорирования бромсодержащих рассолов разработан датчик, окислительно-восстановительного потенциала устанавливаемый непосредственно в трубопроводе. Применена пара Pt-каломелевый электрод. Применение этого датчика позволило поддерживать конц-ию неокисленного Br с точностью до ±10 *мг/л*. И. Ихлов

9И110. Контроль и регулирование ЛД-конверторов при помощи приборов системы «TELEPERM». Liesegang W. Die Überwachung und Regelung von LD-Tiegeln mit TELEPERM-Geräten. «Regelungstechn. Praxis», 1960, 2, № 3, 120—125 (нем.).—В конверторах для очистки железа по методу Линца-Донавитца применяют кислородное дутье через спец. форму, охлаждаемую водой. Приводится технологич. схема процесса с указанием точек контроля и регулирования. По этой схеме: а) автоматически регулируется (двухпозиционно) расход O_2; б) контролируется мгновенный и интегральный расход O_2; в) сигнализируется наличие охлаждающей воды; г) производится дистанционное управление задвижками и глубиной погружения формы. Измерение производится датчиками электрич. системы «Телеперм». При измерении и регулировании расхода O_2 автоматически вносятся поправки на изменение т-ры и давления газа. Применение этой системы с унифицированным выходным сигналом позволяет применять

однотипные приборы и облегчает возможность перехода к автоматич. обработке информации. И. Ихлов

9И111. **Улучшение автоматического контроля процесса замеса бетона на бетонных заводах.** Кояи Кодзо «Кэнсэцу-но кикайка», 1960, № 132, 58—61 (японск.)

9И112. **Дистанционное управление распределением городского газа.** Такэути Осаму. «Отомэсён, Automation», 1960, 5, № 4, 8—13 (японск.)

9И113. **Система управления и аппаратура автоматического контроля процесса производства на заводах по изготовлению бутылок.** Игараси Тосиёси. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, 4, № 3, 26—31, 32 (японск.)

9И114. **Пульт управления установки для производства двуокиси хлора.** Итая Такэо. «Отомэсён, Automation», 1960, 5, № 8, 57—60 (японск.)

9И115. **Взвешивание в контроле процессов.** Moss Richard Y. Think of weighing for process control. «Chem. Engng», 1960, 67, № 16, 147—148, 150 (англ.).— Краткий обзор современного развития взвешивающих систем в производственных процессах. Отмечается прогресс в применении регистрирующих и регулирующих устройств и в способах объединения их в централизованную систему. В автоматич. управлении весовыми дозаторами применяется введение ф-лы взвешивания с помощью заранее заготовленных плат или штепселей. Применяются два вида работы конвейера с весами: интегрирование веса по скорости конвейера с учетом ее изменений или поддержание непрерывного равномерного потока материала путем воздействия весов на подачу материала из бункера. При взвешивании сыпучих материалов применяются электрич. суммирующие машины, которые отпечатывают полученные веса, вычитая при этом вес тары и оставшегося в ней материала. Отмечается применение автоматич. устройств для наполнения сосудов жидкостями, в том числе пенистыми жидкостями, и сыпучими материалами. Данные подаются на учетные машины или записываются на перфолентах или перфокартах для последующей обработки. Применяются и автоматич. пишущие машинки. Выходные данные используются для калькуляции стоимости. В. Ремнев

9И116. **Определение положения термопары в носовом конусе с помощью проникающей радиации.** Grund M. V. Determination of thermocouple location in reentry vehicles by penetrating radiation. «Nondestruct. Testing», 1960, 18, № 4, 258—262 (англ.).—С целью проверки нагрева стенок носового конуса ракеты в стенках сверлятся изнутри отверстия диам. 1,2 и 1,7 *мм* и глубиной до 50 *мм*, в которых располагаются термопары. Рассматриваются способы практич. измерения в производственных условиях толщины оставшейся стенки нержавеющей стали или никеля в диапазоне 0,38—0,76 *мм* с точностью от ±20 до ±30%. Из возможных способов: ультразвукового, индукционного и радиоактивного, был выбран последний. В качестве источника радиации применялся стронций-90, интенсивность 0,5 *мкюри*. Рассмотрены конструкции, соображения безопасности, методика калибровки и возможные ошибки. В. Ремнев

9И117. **Изменение потока воздуха низкого давления указывает уровень в бункере.** Martin Ronald W. E. Diversion of low-pressure air indicates bunker level. «Design News», 1960, 15, № 13, 16—17 (англ.).—Заметка об индикаторе уровня сыпучих материалов, разработанного в исследовательском ин-те Британского национального управления угольной пром-сти. В трубу диам. 2 дюйма, нижний конец которой расположен на контролируемом уровне, с помощью небольшого вентилятора нагнетается воздух под давл. 100—150 *мм* вод. ст. и с расходом ~0,6 *м³/мин*. Благодаря этому в боковой трубке — отводе с заслонкой на конце создается подсос внешнего воздуха, отклоняющий заслонку внутрь. При подъеме уровня, когда создается препятствие выходу воздуха, вместо подсоса имеет место поток наружу, и заслонка отклоняется наружу. С заслонкой связываются или электрические контакты индикатора или якорь индуктивного датчика. Вместо заслонки может быть применена нагреваемая током нить. В. Ремнев

9И118. **Измерители и регуляторы уровня жидкости.** Вихман М. Е. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 1 (13), 45—48.—Описываются пневматич. буйковые бессальниковые приборы типов ИУВЦ-ШК и РУВЦ-ШК для условных давлений до 64 *кг/см²* и т-р до 300°, разработанные СКБ-АНН. В. Ремнев

9И119. **Радиоактивные изотопы для измерений при контроле производств.** Schäfer Wolfgang. Radioaktive Isotope für Betriebskontrollmessungen. «AEG-Mitt.», 1960, 50, № 8-9, 318—320 (нем.).—Приводятся основы измерения уровня жидкости или сыпучих материалов с помощью просвечивания γ- или β-лучами радиоактивных изотопов. Дается перечень основных материалов для источников. В качестве приемников рекомендуются счетные трубки для интенсивных источников и ионизационные камеры — для слабых источников. Показываются также возможности применения радиоактивных методов для измерений плотности и толщины лент. И. Ихлов

9И120. **Колокольный дифманометр ДКФМ.** Гафанович М. Д., Городецкий Б. Я. «Измерит. техника», 1960, № 9, 23-25.—Разработанный на Харьковском з-де контрольно-измерительных приборов и освоенный в произ-ве прибор (П) предназначен для измерения разности давлений неагрессивных газов и преобразования измеренной величины в электрич. сигнал. Под действием измеряемой разности давлений чувствительный элемент П (частично погруженный в масло колокол) перемещается. Перемещение колокола при помощи кинематич. системы рычагов, укрепленных на пружинных подвесках, вызывает поворот рамки ферродинамич. датчика. Для предохранения от корродирующего действия среды (вводимой в прибор) вся кинематич. часть помещается в спец. бачке, заполненном трансформаторным маслом. П выпускается с верхними пределами измерения: 4; 6,3; 10; 16; 25; 40 ± 3,2; ±5; ±8; ±12,5; ±20 *мм* вод. ст. Класс точности П равен 1,5 или 2,5 (в зависимости от предела измерения). Максим. допустимое давление среды в П 0,5 *кгс/см²*. П может комплектоваться с вторичными регистрирующими и регулирующими П. Габаритные размеры дифманометра 370 × 300 × 308 *мм*. Вес П без масла ~30 *кг*. Приводятся описание конструкции П и основные расчетные соотношения, связывающие перемещение колокола с перепадом давлений на нем, физ. параметрами среды и конструктивными данными датчика. М. Людмирский

9И121. **Частотные характеристики ротаметров.** Harrison G. S., Armstrong W. D. The frequency response of rotameters. «Chem. Engng Sci.», 1960, 12, № 4, 253—259 (англ.; рез. франц., нем.).—Описывается работа по определению динамич. характеристик ротаметров путем нахождения частотных характеристик на эксперим. установке, в которой на постоянный поток через ротаметр, с помощью байпассного клапана накладывается изменение потока по синусоидальному закону. Используются поплавки различных форм и материалов в двух различных жидкостях — воде и глицерине. Эксперим. результаты сравниваются с вычисленными по дифференциальному ур-нию, подробный вывод которого также приводится. Указывается, что влияние расхода и вязкости на частотные характеристики незначительно. В. Ремнев

9И122. **Новые приборы и регуляторы.** Гольдштейн Р. Б., Народницкий Я. Е. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та

Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 3 (15), 45—54.— Конструктивные схемы и описания приборов, разработанных в СКБ-АНН. 1. Индукционный ротаметр ГРМ-25 с пределами измерений по воде от 30—150 до 300—1500 *л/час* и по воздуху от 1—5 до 10—60 *нм*^{3}*/час*, допустимое давление до 40 *кг/см*^{2}. 2. Магнитный ротаметр с пневматич. передачей РМП-25М, с теми же данными. 3. Хроматограф ХПА-1, промышленный, регистрирующий, состоящий из 4 блоков: хроматографич. датчика, панели подготовки газа, блока управления и регистратора. 4. Датчик уд. веса ДУВ-1, пневматич. компенсационный, с чувствительным элементом в виде V-образной трубы; пределы измерения 0,5—1,2 *г/см*^{3}, рабочее давление до 10 *кг/см*^{2}, погрешность 0,002 *г/см*^{3}. 5. Полуавтоматич. электронный титрометр ЭПТ-2, измеряющий точку эквивалентности с помощью стеклянного и каломельного электродов. 6. Указатель уровня сжиженных газов ВУУЖ буйкового типа на рабочее давление до 18 *кг/см*^{2} и пределами измерения до 2400 *мм* при уд. весе жидкости 0,5—1,0 *г/см*^{3}. 7. Кроме того: дифреле РПЭД-02-56, регулирующие заслонки с пневмоприводом ЯЗП, электро-пневматич. клапан ЭПКД-ВЗГ и угловой регулирующий клапан.

В. Ремнев

9И123. Измерение температуры поверхности твердых тел. L i n d o r f H. Messung der Oberflächentemperatur fester Körper. «Ind.-Anz.», 1960, 82, № 85, 1415—1416 (нем.).—Краткий обзор методов измерения т-ры поверхности твердых тел (термоэлектрич. пирометры, радиационные пирометры, термокраски).

М. Людмирский

9И124. Автоматизация контроля процессов теплового расширения. И с и и Ц у р а. «Ёгё кёкайси, Vogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc. Japan», 1960, 68, № 772, C128—C132 (японск.)

9И125. Аналитический контроль процессов. M c I n t y r e H. C. An analyzer for your process stream? «Canad. Chem. Process.», 1960, 44, № 9, 42—44, 46, 48 (англ.).—Обзор достижений и тенденций в области контроля и регулирования состава производственных потоков. Широкое развитие получают хроматографы (Х) для анализа и регулирования состава. В Северной Америке находятся в эксплуатации ~500 Х, из них ~40% в хим. пром-сти; ~20 Х являются регулирующими. Установка одного такого Х на з-де для регулирования агрегата депропанизации окупается: а) каждую неделю за счет увеличения выхода продукта; б) каждые 6 недель за счет улучшения качества продукта; в) каждые 7 месяцев за счет экономии энергии и воды. Значительно повышена быстрота действия Х. Так, напр., фирма Perkin-Elmer выпускает модель 184 Фрактометр, производящую большинство анализов за 1 мин. или меньше. Среди новых разработок в этой области: а) ионизационный пламенный водородный детектор, позволяющий работать с малыми пробами (10 *мл*); б) применение инертной тефлоновой насадки; в) выпущен Х, печатающий результаты анализа в цифровой форме. Из электрохим. методов анализа наибольшее распространение получили pH и rH-метры. В последние годы разработан полярографич. прибор для анализа конц-ии Kd в электролитах. В оптич. и спектрометрич. приборах намечается тенденция к использованию близкой ИК-спектральной области для анализа жидкостей. Разработан спец. трехлучевой ИК-анализатор, работающий на длинах волн. 2,6; 3 и 4 μ для определения H_2O в D_2O и наоборот, с чувствительностью до 10 млн. долей. Фирма Applied Research Laboratories разработала эмиссионный спектрометр «Квантометр», определяющий до 11 элементов за 20 сек. Анализируемые пробы (до 1000 проб в день) подаются в прибор пневматически на расстоянии до 2,4 *км*. Результаты анализа печатаются на карточках вычислительной машины IBM-650, которая обеспечивает информацию, сравнивает ее с предыдущей и выдает данные для коррекции процесса. Вся операция занимает 10 мин.; продолжается разработка приборов, основанных на ЯМР и ЭПР. Последние являются, повидимому, единственными приборами для контроля свободных радикалов при низких конц-иях. Разработан новый дисперсионный Х-лучевой анализатор, который может измерять количественно до 5 элементов одновременно. Прибор работает непрерывно и пригоден для целей автоматич. регулирования. К недостаткам прибора относятся: а) высокая стоимость (40 000—50 000); б) пригодность для определения элементов только выше Al; в) ограниченность применения, так как он не определяет соединения. Особое внимание обращается на методику обработки и подготовки проб для анализа. Фирма Hays Corp. разделила систему подготовки на 10 элементов и 8 категорий, что позволяет собирать из унифицированных 80 узлов до 10^5 различных систем, из которых 16 000 комбинаций являются работоспособными.

И. Ихлов

9И126. Измерение концентрации рассолов на предприятиях по производству поваренной соли. К а т а г и р и М а с а а к и. «Отомэсён, Automation», 1960, 5, № 2, 30—32 (японск.)

9И127. Хроматография для управления процессами. W h e r r y T. C. Chromatography for process control. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 9, 49—57 (англ.).—Для управления производственными процессами рекомендуется разделительная хроматография с жидким поглотителем, нанесенным на пористый трегер. Так как обычные хроматографич. методы требуют для проведения одного цикла анализа 5—30 мин., то применение их для целей регулирования ограничивается каскадными схемами, в которых хроматограф (Х) переставляет заданное значение основного регулятора процесса. Напр., при регулировании разделительных колонн Х управляет регулятором флегмы колонны. В последнее время появились быстродействующие Х, в которых время цикла < 1 мин. Такие хроматографы могут непосредственно регулировать процесс. Приводится несколько схем регулирования различных процессов по анализу Х, в том числе: разделительных колонн, установок по получению S из H_2S и экстрактивной дистилляции. Показывается та же возможность применения Х для регулирования по качеству кол-ва входящего сырья и для контроля микроконцентраций, в частности CO в C_2H_4. Особое внимание обращается на систему подготовки пробы, которая должна тщательно разрабатываться в зависимости от конкретных условий.

И. Ихлов

9И128. Газоанализаторы инфракрасного поглощения и автоматическое регулирование состава газовых смесей. К а в а к у р и К и ё ё с и. «Кагаку гидзюцу тэмбо, Дэнси кагаку, Electron. Sci.», 1960, 10, № 3, 36—39 (японск.)

9И129. Применение рентгеновских лучей для непрерывного анализа. H o o v e r M o r g a n M. X-rays now they track bulk on the run. «Mod. Mater. Handl.», 1960, 15, № 10, 127—129 (англ.).—Сообщается о применении рентгеновских лучей для непрерывного анализа состава ряда в-в и приведены схемы автоматич. регулирования с рентгеновским анализатором, которые используются для управления отдельными процессами в горнорудной и металлургич. пром-сти. Принцип работы прибора основан на облучении рентгеновскими лучами исследуемого в-ва с последующей регистрацией вторичного излучения. В ряде случаев расшифровка полученных измерений производится счетно-решающей машиной.

Б. Сумм

9И130. Экстремальный регулятор шагового типа и результаты его испытаний на туннельной печи. А г а н и н И. Х. «Приборостроение», 1960, № 9, 17—19.—Экстремальный регулятор т-ры в зоне максим. т-р туннельной печи с воздействием на общий расход подаваемого в печь воздуха состоит из двух блоков: срав-

нения и управления. Блок сравнения включает в себя земельный диск, измерительную щетку, отрабатывающий реверсивный двигатель и реле исполнительного механизма. В блок управления входят все реле, шаговые искатели и командное устройство. Регулятор работает по принципу подачи на вход объекта пробных возмущений с дальнейшим определением направления движения регулируемого параметра. В случае удаления от точки экстремума схема производит автоматич. реверс движения исполнительного механизма. Промышленные испытания макета регулятора на Запорожском огнеупорном з-де показали высокую работоспособность регулятора. Прибор работал без нарушений и показал более стабильную работу по сравнению с экстремальным регулятором непрерывного действия, испытывавшемся в аналогичных условиях. Отмечается, что несмотря на применение экстремального регулятора оптимальное протекание технологич. процесса достигнуто не было из-за отсутствия отдельного подвода воздуха в зону максим. т-р. М. Людмирский

9И131. Метод модуляции для точного регулирования повышенных температур. Wittig F. E., Kemeny G. Modulationsverfahren zur genauen Regelung höherer Temperaturen. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, 32, № 10, 685—691 (нем.; рез. англ., франц.).—Косвенные методы поддержания постоянства т-ры путем стабилизации питания нагревателя или применения кипящей жидкости не обеспечивают нужной точности и не позволяют применять программное изменение т-ры. Наиболее простой и дешевый метод терморегулирования достигается двухпозиционным регулятором (с падающей дужкой). Однако и этот метод не позволяет поддерживать т-ру с достаточной степенью точности. Для повышения точности применяют метод Тиана, с установкой между термостатом и печью термовыравнивающих тел, которые демпфируют колебания т-ры, получаемые при двухпозиционном регулировании. Наилучшим способом терморегулирования является метод модуляции по Гои, при котором заданное значение регулятора синусоидально или линейно перемещается около постоянной величины. При этом характеристика регулирования становится квазипропорциональной и достигается возможность стабилизации т-ры порядка 500° с точностью 0,1°. Для более точного термостатирования металлич. блок термостата помещают внутри второго термостата. Применением двух таких терморегуляторов удается стабилизировать т-ру с точностью 0,001°. При этом внутренний термостат должен иметь малую мощность нагревателя (1—2 *вт*). Показываются способы получения модуляции механич. и электрич. путями. И. Ихлов

9И132. Основы электронной системы регулирования Английского нефтеперегонного завода для Рура. May Ernest D. Die Grundlagen des elektronischen Regelungssystems der BP — Ruhr — Raffinerie. «Erdöl und Kohle», 1960, 13, № 10, 766—769 (нем.).—На новом нефтеперегонном з-де в Динслакене (ФРГ) установлена электронная система автоматич. регулирования и измерения фирмы Evershed & Viqnoles Ltd. Приводятся принципиальные схемы чувствительного элемента, преобразователя и ПИД регулятора. Регулятор выполнен в виде блока с печатным монтажем и стандартным выходным и входным сигналами (0—15 *ма* постоянного тока). Предусмотрены переход с ручного на автоматич. регулирование с миним. возмущением и устройство для самопроверки. В качестве регулирующих органов установлены пневматич. клапаны с электропневматич. преобразователем-позиционером. И. Ихлов

9И133. Современная электронная измерительная аппаратура. Киносита Тосио. «Сэйси когё, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 6, 462—468 (японск.)

9И134. Электронные установки для автоматического контроля производственных процессов (в химической промышленности). Электронные установки с магнитными усилителями. Нагатанигава Такаси. «Сэйси когё, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 6, 472—474, 479 (японск.)

9И135. Автоматический прибор для определения энергии активации оксидных полупроводников. Schleicher E. Ein automatisches Gerät zur Bestimmung der Aktivierungsenergie oxydischer Halbleiter. «Feingerätetechnik», 1960, 9, № 10, 443—447 (нем.).—См. РЖХим, 1960, № 21, 85098

9И136. Состояние компрессоростроения, в частности для целей измерения и регулирования. Thun O. Stand des Verdichterbaues, besonders für die Meß- und Regeltechnik. «Regelungstechn. Prax.», 1960, 2, № 3, 105—110 (нем.).—Обзор конструкций компрессоров, пригодных для питания сжатым воздухом пневматич. систем измерения и регулирования. Для устранения загрязнения сжатого воздуха маслом рекомендуется применение мембранных компрессоров, в которых воздух отделен от поршня мембраной. Пространство между поршнем и мембраной заполнено маслом. И. Ихлов

9И137. Автоматизация вращающейся печи для обжига цементного клинкера посредством простого моделирующего вычислительного устройства. Коста Г. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 15 стр., илл.—Проверенное в лабор. условиях вычислительное устройство предназначено для включения в схему автоматич. регулирования вращающейся печи для обжига цементного клинкера. Схема устройства, состоящая из активных постоянных и регулируемых (при помощи моторов) сопротивлений, моделирует статич. характеристики объекта. В определенные точки схемы в виде напряжений подается комплекс данных, характеризующих работу объекта (вес подаваемого угля, т-ра в зоне питания, расход воздуха и т. д.). Вычисленные на модели необходимые значения регулирующих параметров поступают на задатчики соответствующих регуляторов, куда также поступают фактич. значения этих параметров, измеренные на объекте. Регулятор воздействует на регулирующий параметр таким образом, чтобы разность между этими параметрами была равна нулю. Отмечается, что применение подобных устройств особенно целесообразно при регулировании объектов с большими емкостями, значительными запаздываниями, подвергающихся воздействию многих возмущающих факторов. М. Людмирский

9И138. Вопросы пневмо- и гидроавтоматики. (Ин-т автоматики и телемехан. АН СССР. Семинар по пневмогидравл. автоматике. 2—3 сессии). М., АН СССР, 1960, 212 стр., илл., 11 р. 50 к.

9И139. Прибор для измерения толщины. Norton Thomas, Rainey Hubert. Improvements relating to thickness measuring instruments. [A. V. Roe and Co. Ltd]. Англ. пат. 843624, 4.08.60.—Патентуется электромагнитный прибор для измерения толщины немагнитных материалов (напр., дерева, стекла, пластмасс) по величине переменного напряжения, индуктируемого в приемной катушке. Катушка возбуждения с пластинчатым незамкнутым сердечником питается переменным током от сети через силовой трансформатор. Она прижимается к одной стороне материала, а приемная катушка той же конструкции — к другой стороне, против катушки возбуждения, что находится по максимуму напряжения. Затем схема переключается на измерение и на шкалах с «утопленным» нулем находится точное значение индуктируемого напряжения. Диапазон измеряемых толщин 12—65 *мм*, точность лучше 1%. В. Ремнев

9И140. Непрерывный газоанализатор. Katz Sidney, Weber Charles W. Continuous gas analyzer. [United States of America as represented by the United

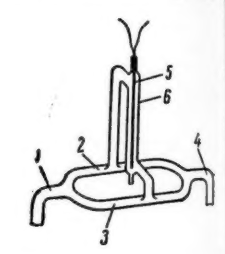
States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2925327, 16.02.60.—Предлагается хим. газоанализатор, в котором к исследуемому газу добавляется определенное кол-во вспомогательного газа, вступающего с искомым компонентом в хим. р-цию, связанную с изменением объема смеси. Так, напр., для определения F_2 рекомендуется в качестве вспомогательного газа применение SO_2. Расходы обоих газов до р-ции поддерживаются постоянными по перепаду давлений на дроссельном устройстве. Такое же устройство применяется для измерения расхода смеси. При известном составе вспомогательного газа расходомер смеси может быть прокалиброван в единицах конц-ии искомого компонента.

И. Ихлов

9И141. Прибор для определения наличия органических газов или паров. McWilliam Ian Gordon. An apparatus for detecting the presence of organic gases and vapours. [Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd]. Австрал. пат. 224504, 21.10.59.—Предлагается ионизационнопламенный детектор, в котором горелка изготовлена из инъекционной иглы из нержавеющей стали. В горелке сжигают смесь H_2 и O_2 с анализируемым газом. При сгорании органич. соединений изменяется сопротивление между горелкой и металлич. сеткой или проволокой, помещенной на расстоянии 1 *см* от горелки. Измерение производится электронным вольтметром по падению напряжения на постоянном сопротивлении. Для устранения влияния фона рекомендуется дифференциальная схема с двумя горелками, одна из которых питается смесью с испытуемым газом, а другая — без этого газа. Питание межпламенных промежутков может осуществляться переменным или постоянным током. И. Ихлов

9И142. Полярографический анализатор сернистого ангидрида. Novák Jiří V. A. Polarografický analysátor kysličníku siřičitého. Чехосл. пат. 91836, 15.09.59.—В электролитич. сосуд с угольным анодом *1* и Cu-катодом *2* по трубкам *3* и *4* подают водн. р-р H_2SO_4 конц-ии 0,5—10%, содержащий 0,1—2% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; этот р-р вблизи *1* пробулькивается исследуемым газом, подводимым от маностата с постоянной скоростью 30—500 *мл/мин* по трубкам *5* и *4*. Из электролитич. сосуда р-р и газ выводятся по трубке *6*. К электродам *1* и *2* от источника тока *7* через делитель напряжения *8* подводится постоянное напряжение ~0,8 *в*, контролируемое вольтметром *9*. Электрич. ток, протекающий по контуру, измеряется и записывается регистрирующим прибором *10*. Потенциал Cu-катода остается практически постоянным благодаря присутствию в протекающем р-ре деполяризатора — Cu-ионов. Если в исследуемом газе присутствует SO_2, заметное протекание тока наблюдается уже при напряжении ~0,5 *в*. Ток лимитируется кол-вом SO_2, подходящего в результате конвекции и диффузии к поверхности анода, где происходит окисление SO_2. В интервале 0,5—12 *в* ток пропорционален конц-ии SO_2. При площади анода 0,5—1 *см*² конц-ии SO_2 в 0,1 об.% соответствует ток в 10—50 *ма*. Анализатор пригоден для непрерывного измерения малых (~0,01 об.%), средних и высоких (выше 10 об.%) конц-ий SO_2 в печных газах; наличие примесей других газов измерению не мешает. В. Елинек

9И143. Газоанализатор, основанный на принципе теплопроводности. Penn Walter, Lotz Friedrich. Auf dem Prinzip der Wärmeleitfähigkeitsmessung beruhendes Gasanalysegerät. [Hartmann & Braun A.-G.]. Пат. ФРГ 1061098, 17.12.59.—Известное стремление изготавливать чувствительные элементы термокондуктометрич. газоанализаторов из стекла ограничивается необходимостью хорошего теплового контакта между сравнительной и измерительной ячейками, что трудно выполнимо. Предлагается стеклянные ячейки особой формы помещать в расточку металлич. блока, и все свободное пространство заполнять Al-порошком со связывающим в-вом типа лака. Такое заполнение обладает хорошей теплопроводностью и плохой электропроводностью, что облегчает изоляцию выводов. Конструкция стеклянной ячейки дана на рисунке. Газ входит через трубку *1*, разделяется на два потока *2* и *3*, а затем выходит через трубку *4*. Чувствительный элемент *5* помещен в трубке *6*, которая соединяется с трубками *2* и *3* в точках, имеющих равное давление. Таким образом газовый поток через *6* определяется только диффузией и конвекцией и не зависит от расхода газа через *1*.



И. Ихлов

9И144. Усовершенствования в приборах для обнаружения CO. Valentine Reginald. Improvements in and relating to apparatus for detecting carbon monoxide. [Coal Industry (Patents) Ltd]. Англ. пат. 835933, 25.05.60.—Предлагается усовершенствование ранее предложенного термохим. газоанализатора для анализа содержания CO в рудничной атмосфере (РЖХим, 1959, № 13, 46308). В этом газоанализаторе измеряется и сигнализируется повышение разности т-р двух термисторов, из которых один окружен окисляющим агентом, а другой — инертным в-вом. Мостовая схема, в которую включены термисторы, питается от генератора, работающего на транзисторах с частотой 1,5 *Кгц*. Напряжение разбаланса, возникающее в результате наличия в воздухе CO, усиливается транзисторным усилителем и воздействует на вторичный прибор и сигнальное реле. Установка тока срабатывания этого реле производится при помощи подачи на вторую его обмотку размагничивающего тока. При срабатывании реле подаются оптич. и акустич. сигналы. Прибор может быть выполнен очень легким с питанием от аккумуляторов. И. Ихлов

9И145. Устройство для отбора обогащенной солями пробы конденсата насыщенного пара. Блинов К. А., Моотофин А. А. Авт. св. СССР 130492, 5.08.60.—В предлагаемом устройстве отбираемый из магистрали насыщ. пар высокого давления проходит последовательно теплообменник (типа труба в трубе) и многоступенчатый дроссель, в котором снижает давление, увлажняется и самопромывается, обеспечивая скопление солей в образующемся конденсате. Из дросселя конденсат с несконденсировавшимся паром поступает в линейный сепаратор, из которого через дроссель отводится к датчику солемера. Часть несконденсировавшегося пара низкого давления направляется в теплообменник для охлаждения отбираемой пробы. При данной системе кратность обогащения пробы конденсата солями зависит только от начального давления отбираемого пара, независимо от кол-ва отбираемой пробы конденсата, так как теплосодержание пара пониженного давления после стабильного многоступенчатого дросселя зависит только от начального теплосодержания отбираемого пара. Ввиду частичной конденсации

пробы происходит хорошая сепарация присутствующих в паре газов, что исключает их влияние на уд. электропроводность конденсата. В качестве измерительных приборов используются автоматич. равновесные мосты переменного тока. М. Людмирский

См. также: Автоматич. контроль: в цементной пром-сти 9К366; на сахарном з-де 9Н359; бумажного произ-ва 9П479, 9П480, 9П481. Автоматизация: в коксовом цехе 9М87, 9М99; в нефтехим. произ-ве 9М259. КИП в нефтяной пром-сти 9М156

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

9И146. **Коррозия металлов.** Mallon H. D. Corrosion of metals. «Engng Mater. and Design», 1960, 3, № 12, 742—747, 2 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Обзор основных видов коррозии (К): высокотемпературной, атмосферной и К в электролитах. Приводятся общие данные, касающиеся особенностей каждого вида К. Рассмотрены вопросы подбора материалов, методы защиты, включая защитные покрытия, катодную защиту и замедлители К. А. Гришин

9И147. **Коррозионные разрушения металлов.** Schikorr G. Korrosionsschäden an Metallen. «Maschinenschaden», 1960, 33, № 9-10, 166—173 (нем.).—Рассматривается теория коррозии, виды коррозионных повреждений и их причины. А. Козьминский

9И148. **Механизм коррозии и методы борьбы с ней.** Barkan Harold E. The nature and control of corrosion. «Electr. Manufact», 1960, 66, № 3, 133—144 (англ.).—Обзор. Библ. 25 назв.

9И149. **Изучение коррозионного и электрохимического поведения нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты. Сообщение 2. Катодные процессы на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты. Сообщение 3. Влияние состава сталей.** Миролюбов Е. Н., Куртепов М. М., Томашов Н. Д. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1178—1184; 1185—1190.—*2.* На нержавеющих сталях в р-рах HNO_3 протекает катодный процесс восстановления HNO_3 до HNO_2 (автокатализируемый HNO_2). HNO_2 образуется в полностью диссоциированных р-рах при взаимодействии ионов нитрата и H^+ с продуктами коррозии (Fe^{2+}, Cr^{2+}), в р-рах, содержащих гомеополярные молекулы HNO_2, также и за счет их восстановления. *3.* Изучение влияния содержания Cr и Ni в нержавеющих сталях на их коррозионное и электрохим. поведение в условиях нарушения пассивного состояния в р-ре HNO_3. Добавка Ni в нержавеющие стали оказывает на их коррозионное и электрохим. поведение в р-ре HNO_3 влияние, обратное влиянию хрома. Часть 1 см. РЖХим, 1961, 5И166. Из резюме авторов

9И150. **Электрохимическое поведение стали в бетоне.** Артамонов В. С. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 10, 2311—2319.—При исследовании электрохим. поведения стали под цементным покрытием установлено, что торможение скорости коррозии (К) стали в бетоне происходит как за счет катодного процесса, обусловленного затруднением доступа кислорода к поверхности стали, так и анодного — накопления продуктов К, которые приостанавливают процесс К металла. Отмечается, что высокие защитные свойства портланд-цемента по сравнению с цементами, содержащими сульфаты и хлориды, объясняются возникновением особого пассивного состояния. Из резюме автора

9И151. **О коррозии арматуры в железобетоне на гранулированном шлаке.** Чехов А. П. «Бетон и железобетон», 1960, № 10, 480—481

9И152. **Коррозионные элементы силумин/чугун в охлаждающей воде.** Schikorr Gerhard. Über die Korrosionselemente zwischen Silumin und Geßeisen in Kühlwasser. «Z. Metallkunde, 1960, 51, № 10, 590—595 (нем.; рез. англ.).—Рассматривается контактная коррозия (К), возникающая в автомобильных моторах в результате работы макропар «силумин (головки цилиндров) — литейный чугун (блок цилиндров)» в охлаждающей воде. При комнатной т-ре анодом в элементе является чугун и коррозионный ток незначителен. При повышенных т-рах анодом становится силумин и ток возрастает. Установлено в процессе К выделение H_2 и поглощение O_2. Скорость К в аэрированном электролите для силумина равна 0,3 *мм* на 150 000 *км* пробега автомашины. А. Козьминский

9И153. **Изучение коррозии. XXII. Энергия активации в условиях пассивации железа в серной кислоте.** Smrček K., Sekerka I., Vorlíček J. Korrosionsstudium. XXII. Aktivierungsenergie der Passivierung des Eisens in Schwefelsäure. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1959, 24, № 10, 3335—3340 (нем.; рез. русск.).—См. РЖХим, 1960, № 14, 57464

9И154. **Исследование механизма электрохимической коррозии титана. II. Коррозия и пассивность титана в растворах соляной кислоты в присутствии ионов платины, меди и железа.** Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 10, 2268—2274 (рез. англ.).—Установлено, что пассивность Ti в р-ре HCl в присутствии катионов Pt^{4+}, Cu^{2+} и Fe^{3+} возникает в результате смещения потенциала Ti в положительную сторону вследствие облегчения протекания катодного процесса и наступающей при этом анодной пассивности его поверхности. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 24, 86899. Из резюме авторов

9И155. **Влияние добавки Pd к Ti и титановым сплавам на их пассивацию и коррозионную стойкость.** Zwicker U. Einfluß eines Zusatzes von Palladium zu Titan und Titanlegierungen auf deren Korrosionsverhalten und Passivierung. «Metalloberfläche», 1960, 14, № 11, 334—337 (нем.).—Для исследования применялись две марки чистого Ti и Ti-сплавы марок TiAl4V4, TiAl6V4, TiCr5Al3 и TiAl9V3. В качестве коррозионных сред взяты водн. р-ры, содержащие 20% HCl с добавками 0,0013, 0,013, 1,3% HNO_3. Установлено, что добавка 0,1% Pd улучшает коррозионную стойкость (КС) чистого Ti и его сплавов в этой среде. Наименьшей КС в чистой 20%-ной HCl из всех сплавов с Pd обладают TiAl4V4, TiAl6V4 и TiAl9V3. В р-рах, содержащих 0,18% и более HNO_3, наибольшая КС наблюдается у сплавов TiAl4V4 и TiCr5Al3. Испытания показали, что при изучении КС сплавов без Pd и при условиях, отвечающих пассивному состоянию, р-р окрашивается в темно-фиолетовый цвет, в то время как при испытании сплавов с Pd окраска р-ров при переходе границы пассивности не изменяется. Г. Дегтярева

9И156. **Изучение коррозионной стойкости циркония и его сплавов. 2. Коррозионная стойкость по отношению к горячей воде, к водным растворам при высокой температуре, содержащим соли уранила, к дифенилу и горячему воздуху.**— «Титаниуму», 1960, 8, № 3, 48—56 (японск.).—Результаты коррозионных испытаний чистого Zr и его сплавов показали, что максим. коррозионной стойкостью (МКС) по отношению к горячей воде при высоких давлениях обладают сплавы Zr циркаллой-2 и циркаллой-3; по отношению к р-ру U_2OSO_4 МКС обладают Ti, затем идут сплав Ti с Zr, циркаллой-2 и -3 и на последнем месте стоит чистый Zr; по отношению к высокотемпературному дифенилу МКС обладает Al, затем идут Ti и чистый Zr; МКС по отношению к горячему воздуху показали циркаллой-2 и -3. Сообщение 1 см. РЖХим, 1961, 2И167. М. Гусег

9И157. **Защитные пленки на металлах.** Copenhagen W. J. Protective films on metals. «S. Afric. Industr. Chemist», 1960, 14, № 8, 144—157 (англ.).—Обзор. Библ. 62 назв. Н. П.

9И158. **Разрушение защитной окисной пленки, образованной на некоторых сплавах.** Smeltzer W. W. The breakdown of the protective oxide film on transition metal alloys. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 4, 268—270 (англ.).—Показано, что увеличение скорости окисления Fe-Cr бинарных сплавов после небольшого начального периода замедленного окисления связано с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \gamma$ в поверхностных слоях сплавов. Это превращение вызывается преимущественным окислением Cr при скорости окисления много большей, чем скорость пополнения его в поверхностном слое диффузией из внутренних слоев. Напряжения в образованной на сплаве окисной пленке, возникающие при этом фазовом превращении, являются причиной ее разрушения и потери защитных свойств. Проведены опыты по окислению бинарного сплава Cr-Fe (Cr 12 ат.%) в O_2 при атмосферном давлении и т-рах 825 и 855°. Этот сплав сохраняет ферритную структуру при 825° независимо от кол-ва окисленного Cr, с другой стороны, феррит превращается в аустенит во время окисления при 855° при обеднении поверхностного слоя Cr до 9,5%. Найдено, что скорость окисления сплава при 825° достигает величины $\sim$2,5 *мг/см²* за 7 час., в то время как при 855° за этот же период она увеличивается до 20 *мг/см²*, при т-ре 855° начальная скорость окисления сплава была такой же, как и при 825° в течение первого получаса, что соответствует привесу $\sim$100 *мг/см²*, после чего она начинает сильно увеличиваться. А. Москвичева

9И159. **Некоторые примеры конструктивного оформления химической аппаратуры из титана.** Рычков А. И. «Тр. Моск. Ин-та хим. машиностр.», 1960, 22, 86—95

9И160. **Обработка титана, применяемого для изготовления аппаратуры и оборудования.** Такао Дзэнъитиро. «Титаниуму», 1960, 8, № 5-6, 120—124 (японск.).—Обзор. Описаны некоторые методы обработки титана с целью повышения его коррозионной стойкости. М. Гусев

9И161. **Использование металлов платиновой группы в современной промышленности.** Betteridge W., Rhys D. W. Modern industrial uses of the platinum metals. «Metal Ind.», 1960, 97, № 10, 183—185 (англ.).—Рассмотрено применение Pt и ее сплавов как конструкционных материалов. Н. П.

9И162. **Образование трещин при коррозии под напряжением.** 1. Симодайра Сатуро. «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1960, 24, № 8, A191—A196 (японск.).—Обзор. Библ. 41 назв.

9И163. **К дискуссии по теме «Коррозия под напряжением».** Wassermann G. Diskussionsbemerkung zum Thema Spannungskorrosion. «Korrosion. 9. Weinheim, Bergstr., Verl. Chemie», 1958, 76—77 (нем.).—Указывается на существующую связь между нарушениями в кристаллич. решетке поверхностного слоя металла и возникновением явлений коррозии под напряжением. См. РЖХим, 1961, 3И201. А. Козьминский

9И164. **Коррозия. 9. К вопросу о коррозии под напряжением сплавов цветных металлов. 3. Дискуссия по общим вопросам.** Korrosion. 9. Zur Deutung der Spannungskorrosion der Nichteisenmetal — Legierungen. 3. Allgemeine Diskussion.— Korrosion. 9. Weinheim, Bergstr., Verl. Chemie, 1958, 79—90 (нем.).—См. РЖХим, 1961, 3И201

9И165. **Усталостная прочность и усталостная коррозия алюминиевых бронз типа Xantal B и XM от изгиба при вращении.** Panseri C., Leoni M., Mori L. Resistenza a fatica e corrosionefatica a flessione rotante dei bronzi di alluminio tipo Xantal B e XM. «Alluminio», 1960, 29, № 3, 113—119 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп., русск.).—Результаты коррозионных испытаний в атмосфере и в агрессивной среде прутков, подвергнутых термич. обработке в условиях изгиба при вращении, показали, что хим., механич. и металлографич. характеристики образцов из сплава Xantal B (в %): Cu 81; Al 11; Fe 4; Ni 4; и XM (в %): Cu 75; Al 8; Mn 12; Fe 3; Ni 2 оказались одинаковыми. Образцы, испытанные на воздухе, давали кривые «предел усталости — число циклов» ассиметрич. характера. Значение предела усталости для сплава Xantal B составило 34 *кг/мм²*, для сплава XM — 25,5 *кг/мм²*. Испытания на сопротивление усталостной коррозии в солевом р-ре (3%-ный р-р NaCl) дали для сплава Xantal B значение сопротивления усталости 20 *кг/мм²* при числе циклов 50×10^6, а для сплава XM в тех же условиях $\sim$14 *кг/мм²*. Процентное снижение значения предела усталости в солевом р-ре по отношению к значению на воздухе было одного порядка величин и составило $\sim$40%. На образцах, подвергавшихся длительным испытаниям (50×10^6 циклов), были обнаружены поверхностные изменения на глубину всего 6—8 μ. Я. Лапин

9И166. **Механизм коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей.** Van Rooyen D. Qualitative mechanism of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels, «Corrosion», 1960, 16, № 9, 93—101 (англ.).—Процесс распространения трещин во время испытаний на коррозионное растрескивание (КР) исследован на аустенитной нержавеющей стали, малоуглеродистой стали, а также на Mg- и Al-сплавах. Измерялись потенциал, удлинение металла и акустич. явления, возникающие во время испытаний. Механизм КР аустенитной нержавеющей стали в 42%-ном р-ре $MgCl_2$ в основном электрохимический. Испытания велись при $\sigma = 28$ *кг/мм²*. Изменения потенциала и удлинения происходят плавно. Трещины появляются только после достижения максимума потенциала, причем длина их увеличивается вместе со временем, прошедшим с момента достижения максимума потенциала. Холодная деформация и предварительное травление ускоряют КР. При испытании малоуглеродистой стали в нитратном р-ре с добавкой $K_2Cr_2O_7$ ($t = 110°$, $\sigma = 22{,}5$ *кг/мм²*) распространение трещин происходит двумя, меняющими друг друга стадиями: медленный рост сменяется быстрым, в процессе которого происходит быстрое снижение и обратное восстановление потенциала. В Al-сплавах (Al 4% Cu и Al 7% Mg), испытанных в 3%-ном р-ре NaCl при $\sim$20° ($\sigma = 11$ и 13 *кг/мм²*), постепенное распространение трещин прерывается резкими механич. разрывами в металле. Наблюдаются мгновенные скачки потенциала в отрицательную сторону; одновременно спец. акустич. установкой отмечено возникновение шумов в металле. Механизм КР Mg-сплава в 3,5%-ном р-ре NaCl с добавками 2% K_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$ имеет полностью электрохим. характер. А. Гришин

9И167. **Проблемы коррозии материалов оболочек топливных элементов ядерного горючего.** Schleicher H.-W. Korrosionsprobleme bei Hüllmaterialien für Kernbrennelemente. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 11, 691—701, XL—XLI (нем.; рез. англ., франц.).—Рассматривается скорость коррозии Zr, Al и их сплавов, аустенитных нержавеющих сталей в воде и жидких металлах, а также Al, Be, Mg, Zr, Nb и сталей в газообразных охлаждающих в-вах и охлаждающих в-вах органич. происхождения. А. Козьминский

9И168. **Коррозионное растрескивание α-латуней.** Kamath K. V., Erdmann-Jesnitzer F. Spannungskorrosion von Alpha-Messing. Einfluß der chemischen Zusammensetzung, Verformung und Anlaßglühung. «Metall», 1960, 14, № 11, 1061—1072 (нем.).—Изучалось время до разрушения напряженных образцов из α-латуней. Наименьшая продолжительность жизни наблюдается после отпуска при т-рах 300—500°. Определялась зависимость коррозионного растрескивания (КР) от состава латуни в 10%-ном аммиачном р-ре, содержащем Cu. Показано, что Al увеличивает скло-

ность к КР, следы Cr и добавка 1% Zn не влияет, а Si увеличивает стойкость латуни к КР. Небольшое кол-во Sn в присутствии Si значительно повышает стойкость латуни к КР. Изучение механизма влияния добавки Si к латуни на склонность к КР показало, что повышение ее коррозионной устойчивости объясняется обогащением Si границ зерен. Г. Дегтярева

9И169. **Исследования продуктов коррозии железа.** Аояма Й. «Рикагаку кэнкюсё хококу, Repts. Inst. Phys. and Chem. Res.», 1960, 36, № 2, 256—259 (японск.).—Исследование продуктов электрохим. коррозии Fe рентгенографич. и электронографич. методами, методом поглощения ИК-лучей и при помощи электронного микроскопа показало, что на аноде имеет место повышение конц-ии ионов Cl и понижение pH примерно до 3. Кроме α-FeO·OH и γ-FeO·OH, имеет место образование β-FeO·OH. М. Гусев

9И170. **Коррозия изделий из железа и стали в климатических условиях Индии и меры борьбы с ней.** Тагая Масаёси. «Тэцу то хаганэ, Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Japan», 1960, 46, № 11, 1491—1493 (японск.)

9И171. **Причины «роста» чугуна и меры его предотвращения.** Reininger H. Das «Wachsen» des Gußeisens Ursachen und eine bewährte Gegenmaßnahme. «Werkstoffe und Korrosion» 1960, 11, № 11, 680—690, XL (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор. Библ. 84 назв. А. Козьминский

9И172. **Влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость высокопрочных чугунов в расплавленном каустике.** Литвинцев Ю. А. «Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та», 1960, 5, 183—187.—Изучение влияния легирующих элементов на изменение скорости коррозии (К) при диффузионном контроле показало, что скорость К определяется главным образом растворимостью пленок продуктов К, образующихся на чугуне. Все исследованные элементы, за исключением Ni, способствуют их растворению, особенно сильно Cr и Si. Из резюме автора

9И173. **Коррозия легированных сталей.** Foulon A. Korrosion legierter Stähle. «Metall», 1960, 14, № 10, 1011—1012 (нем.).—Рассмотрены вопросы коррозии нержавеющих сталей, легированных Cr, Ni, Mo, Ti, Nb, Cu. Отмечается, что быстро образующаяся в окислительных средах на поверхности Cr сталей невидимая пассивная пленка состоит из мельчайших кристаллов Cr_2O_3. Легирующие добавки Ni, Mo, Cu повышают коррозионную стойкость пассивной пленки. Рассматриваются основные виды коррозии легированных сталей: равномерная, местная, межкристаллитная, щелевая, гальванокоррозия и коррозия под напряжением. В кислых средах, особенно в присутствии хлоридов, ферритные и аустенитные стали часто подвергаются межкристаллитной коррозии (МК), при которой по границам зерен выделяются карбиды Cr. МК не наблюдается в нейтр. и щел. средах. При кратковременных нагревах, напр. при сварке, карбиды не выделяются, если сталь содержит C <0,06%, или стабилизирована Ti или Nb. Стали с более высоким содержанием C, не стабилизированные Ti или Nb, не склонны к МК, если после сварки проводится стабилизирующий отжиг. Ю. Сорокин

9И174. **Строение и свойства коррозионностойких сталей. Часть I.** Küpper Horst, Justus Reinhold. Aufbau korrosionsbeständiger Stähle und deren Korrosionsarten. Teil I. «Techn. Zbl. prakt. Metallbearb.», 1960, 54, № 10, 511—518 (нем.).—Описаны свойства легированных коррозионностойких сталей типов X13, X26, 18/8, Cr-Ni-Mo, Cr-Mn, Cr-Al с добавками Ti, Ta, Nb, W, V и Se. Приводятся показатели механич. прочности, хим. состав, прочности в интервале 100—400° и микроструктура этих сталей. Отмечается положительное влияние Mo (2, 3, 4—5%), Al на повышение температурного предела применения сталей, Ti на предотвращение межкристаллитной коррозии (К), повышенное (26%) на стойкость в окислительных средах содержание Cr, неудовлетворительность введения Mn как Ni-заменяющего элемента. Разобраны виды К (язвенная, контактная, коррозионное растрескивание, К под напряжением, межкристаллитная К), среды, которыми они вызываются, механизм К, методы борьбы с ней: замедлители К, снижение конц-ии ионов Cl, снижение т-ры, повышение pH >10, катодная защита, повторная пассивация — для язвенной К, подбор металлов — для контактной К, снижение процента C в стали до 0,07, введение в сталь Ti, Ta, Nb, термообработка — для межкристаллитной К. Г. Киселев

9И175. **Нержавеющие стали и другие сплавы железа.** Luce W. A., Peacock J. H. Stainless steels and other ferrous alloys. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 10, 881—885 (англ.).—Рассмотрены области применения различных сталей на железной основе в качестве коррозионностойких материалов. Библ. 56 назв. Н. Попова

9И176. **Олово и его сплавы.** MacIntosh Robert M. Tin and its alloys. «Industr. and Engng Chem.». 1960, 52, № 11, 947—952 (англ.).—Рассмотрено применение Sn и его сплавов, в том числе и для защитных покрытий. Библ. 207 назв. Н. П.

9И177. **Никель и сплавы с высоким содержанием никеля.** Marron A. J. Nickel and high nickel alloys. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 11, 943—946 (англ.).—Обзор. Рассмотрено применение Ni и его сплавов как коррозионностойких конструктивных материалов. Библ. 65 назв. Н. Попова

9И178. **Титан.** Bomberger H. B., Clampett H. A., Jr. Titanium. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 10, 886—888 (англ.).—Обзор. Рассмотрены свойства Ti и области его применения как коррозионностойкого материала в хим. пром-сти. Библ. 24 назв. Н. Попова

9И179. **Коррозионная стойкость титана.** Морисава Масахито. «Титаниуму», 1960, 8, № 5-6, 107—114 (японск.).—Обзор. Приведены данные по коррозионной стойкости Ti в различных коррозионных средах. Библ. 6 назв. М. Гусев

9И180. **Конструкционные материалы для оборудования завода, производящего мочевину.** Wilenitz I. Materials of construction for urea plants. «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 10, 98—106 (англ.).

9И181. **Борьба с коррозией в коксовом цехе.** Гончаренко И. Н. «Кокс и химия», 1960, № 10, 37

9И182. **Борьба с коррозией электрооборудования на химических заводах.** Такэути Йосицугу. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, 4, № 2, 84—90 (японск.).—Обзор. Библ. 7 назв. М. Гусев

9И183. **Выбор материалов для регулирующих клапанов, работающих в агрессивной среде.** Ито Тосихиса. «Отомэсён, Automation», 1959, 4, № 9, 21—26 (японск.)

9И184. **Коррозия сварных соединений из аустенитных сталей типа 18-8 в дымящей азотной кислоте.** Bernard M. L. J., Flavian N. Corrosion aux soudures des aciers inoxydables austénitiques du type 18-8 dans l'acide nitrique fumant. Aciers stabilisés et bas carbone. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 10, 359—370 (франц.).—Проводились коррозионные испытания образцов со сварным швом и сварных резервуаров из сталей Z3CN18 (0,03% C) и Z10CNT18 (0,10% C; 0,40% Ti) в дымящей HNO_3 при комнатной т-ре, при кипении HNO_3 и при циклич. изменениях т-ры от —40° до +60°. При обычной т-ре потери в весе от коррозии (К) обеих сталей почти одинаковы, но тип К различен: на стали Z3CN18 по обеим сторонам шва имеет место возникновение межкристаллитной К, на стали Z10CNT-18 — узкие глубокие язвы. При циклич. изменениях т-ры коррозионная стойкость сварных деталей из стали Z10CNT18 много меньше, чем у Z3CN18. А. С.

9И185. Коррозия варочных котлов (в производстве сульфитных щелоков), облицованных нержавеющей сталью. Scott W. M. Corrosion in stainless steel lined sulphite digesters. «Canad. Pulp and Paper Ind.», 1960, 13, № 3, 26, 30, 32, 34 (англ.)

9И186. Коррозионная стойкость некоторых черных металлов в 92%-ной серной кислоте. Лялин Е. В. «Тр. Моск. Ин-та хим. машиностр.», 1960, 22, 105—118.—Получены данные по коррозионной стойкости ряда черных металлов в 92%-ной H_2SO_4 при разных т-рах, давлениях, скоростях движения и в состоянии покоя. Отмечается, что наибольшей коррозионной стойкостью обладает высокохромистый чугун Х-28. Библ. 7 назв. Из резюме автора

9И187. Коррозия при низкой температуре в паровых котлах, работающих на жидком топливе. Denis A. Les corrosions à basse température des chaudières alimentées au fuel. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 10, 347—358 (франц.).—В конце газоходов (Г) паровых котлов т-ра стенок может быть ниже точки росы, в результате чего имеет место коррозия (К) вследствие конденсации H_2SO_4, образующейся при горении серусодержащего жидкого топлива. Описаны приборы для определения точки росы в котлах и скорости К металлов в производственных условиях. Испытанные органич. покрытия Г оказались нестойкими. Применение нашли покрытия керамикой и жароупорным бетоном. Замена черных металлов оказалась нецелесообразной. Наилучшие результаты дает применение чугунных труб. Вдувание углекислых солей и других нейтрализующих и тормозящих в-в может существенно снизить К. Вдувание доломита приводит к забиванию Г. Окись и нафтенат Mg неэкономичны. Вдувание NH_3 может привести к забиванию Г липким бисульфатом аммония. При правильном применении этого можно избежать. Замедлитель К терамин — продукт перегонки каменноугольного пека — еще малоизучен. Zn-пыль дает хорошие результаты при тщательном соблюдении технологии ее применения. Применяется вдувание порошка угля. Следует также применять определенные режимы горения. Конструкция экономайзеров избыток воздуха (не выше 5%), газификация топлива и ряд других мероприятий снижают потери от К. Ю. Аронсон

9И188. Исследование коррозии и продуктов коррозии в парогенераторах, работающих на нефтяном топливе. Chiampo Pietro. Studio relativo alle corrosioni ed ai depositi dei generatori di vapore funzionanti a olio combustibile. «Termotecnica», 1960, 14, № 4, 163—172 (итал.).—См. РЖХим, 1960, № 22, 88929

9И189. Коррозия перегревателей и подогревателей котлов, обогреваемых порошкообразным углем. Nelson Wharton, Cain Carl, Jr. Corrosion of superheaters and reheaters of pulverized — coal — fired boilers. «Trans. ASME», 1960, A82, № 3, 194—201. Discuss., 201—204 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 17, 69895

9И190. Коррозия меди в озонированном воздухе. Малкина Р. Г. «Тр. Моск. ин-та хим. машиностр.», 1960, 22, 51—62.—Установлено, что скорость роста продуктов коррозии на Cu увеличивается с увеличением конц-ии озона и повышения т-ры. При содержании его (до 1,4 объемн. %) на поверхности Cu образуется CuO и Cu_2O. В воздухе, содержащем озон, насыщенный влагой, происходит взаимодействие водяных паров с CuO с образованием $Cu(OH)_2$. Из резюме автора

9И191. О коррозии и обрастании подводных металлоконструкций гидроэлектростанций. Саркисов М. А. «Гидротехн. стр-во», 1960, № 9, 30—32

9И192. Изучение скорости растворения сплава титана в растворах серной и соляной кислот различных концентраций. Бруйле Е. С., Домбровская Н. С. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 10, 2360—2362.—Изучение зависимости скорости коррозии (СК) сплава Ti с 5,7% Al в р-рах H_2SO_4 и HCl различных конц-ий показало, что при применении H_2SO_4 максим. СК наблюдалась в 40%-ном р-ре к-ты и отвечала 120 мин. Установлено, что для HCl (к-та) максим. СК наблюдается в 30%-ном р-ре к-ты и соответствует 90 мин. Из резюме авторов

9И193. Стойкость сварных титановых труб в соляной кислоте, насыщенной хлором. Конюшенко А. Т., Головкин Р. В., Цейтлин Х. А., Стрункин В. А. «Автомат. сварка», 1960, № 10, 67—71.—Установлена возможность применения сварных аппаратов и сварных труб из Ti марки ВТ1 для работы в HCl (к-та), непрерывно насыщаемой Cl_2, и, в частности, для процессов хлорирования в солянокислой среде. Такие аппараты и трубы из Ti могут работать в 5%-ной HCl при т-ре $\leqslant 90°$, в 20%-ной HCl $\leqslant 60°$ при наличии свободного Cl_2 ~0,2 *г*/100 *мл* к-ты. Из резюме авторов

9И194. Влияние влаги на коррозию нефтехимического оборудования. Gladis George P. Effects of moisture on corrosion in petrochemical environments. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 10, 43—51 (англ.).—Рассматривается коррозия нефтехим. оборудования во влажных хлорированных углеводородах, хлорированных р-рителях, Cl_2, NH_3 и SO_2. Подробно разбирается стойкость различных материалов (углеродистая сталь, чугун, Cu, латунь, бронзы, Cu-Ni-сплавы, аустенитные нержавеющие стали, высоко-Ni-сплавы, Ni, Al и его сплавы, Ti, Pb) в указанных средах. Приводятся данные лабор. и промышленных коррозионных испытаний указанных металлов. Рекомендуются меры предотвращения коррозии нефтехим. оборудования в указанных условиях: предохранение аппаратуры от попадания в нее влаги извне (кроме тех случаев, когда вода или водяной пар вводятся в систему для нормального течения технологич. процесса); добавление замедлителей коррозии или стабилизаторов, а также щелочи для нейтр-ции образующейся HCl (к-ты); повышение т-ры выше точки росы; выбор соответствующих материалов, устойчивых в данных условиях и др. В. Пахомов

9И195. Подвесная центрифуга с гидравлическим приводом. Weyermuller Gordon, Hancock David. Center-slung centrifuge has trouble-free drive. «Chem. Process. (USA)», 1960, 23, № 2, 125—126 (англ.).—Применение гидравлич. привода и использования хастэллоя-В в качестве материала для корзины и деталей фильтра резко уменьшило аварии и износ центрифуги, подвергающейся воздействию р-ров, содержащих HCl (к-та), CH_3COOH, H_2SO_4 и уксусный ангидрид. В. Герцовский

9И196. Особенности коррозии вентиля. Маэкава Маэюки. «Нэцу то кэйэй, Heat and Manag.», 1960, 9, № 6, 33—37 (японск.)

9И197. Вентили для работы с корродирующими веществами. Holmberg E. G. Valves for severe corrosive service. «Chem. Engng», 1960, 67, № 13, 146, 148, 150 (англ.).—Кратко рассмотрены конструктивные особенности некоторых вентилей, применяемых в хим. пром-сти. В. Герцовский

9И198. Защита стальных конструкций от коррозии. Wahl Eugen. Korrosionsschutz für Stahlkonstruktionen. «Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch.», 1960, 13, № 36, 585 (нем.)

9И199. Коррозионно-защитные характеристики декоративного хрома. Safranek W. H., Miller H. R., Faust C. L. The corrosion protective characteristics of decorative chromium plate. «Plating», 1960, 47, № 5, 513—519 (англ.).—Результаты исследования, проведенного с целью определения условий осаждения плотного, не содержащего пор и трещин Cr-покрытия (П), показали, что коррозионные разрушения, всегда начинающиеся в разрывах Cr-П, зависят от толщины Cr-слоя, конц-ии хромовой к-ты, соотношения CrO_3 и H_2SO_4 к-т в р-ре и т-ры электролита. Главное влияние оказывает первый фактор. Пористость в Cr-П заметно

снижается, когда его толщина увеличивается до 0,6 μ; при толщине 1,25 μ и больше Cr, осажденный на гладкую поверхность, является почти беспористым. При толщине слоя 0,6 μ и выше Cr начинает растрескиваться; интенсивность растрескивания повышается с увеличением толщины осадка. Увеличение конц-ии CrO_3 в электролите, а также повышение его т-ры уменьшает склонность осадка к растрескиванию. Увеличение соотношения к-т от 110 : 1 до 150 : 1 уменьшает пористость П и их склонность к растрескиванию. Отмечено, что Cr-покрытия толщиной 0,75 μ, осажденные при повышенном соотношении к-т, не растрескиваются в случае нагревания покрытых образцов до 160°; в отличие от осадков, полученных при низком соотношении к-т. На образование пор и трещин в Cr-П также влияют находящиеся в р-ре Cr^{3+}, Cu и Ni. Примесь Zn не влияет на качество осадка. Оптимальным режимом получения Cr- П, с наименьшим кол-вом пор и трещин являются конц-ия р-ра CrO_3 338—352 *г/л*, H_2SO_4 2,18—2,22, $Cr^{3+} \geqslant 0,5$ *г/л*, соотношение CrO_3 и H_2SO_4 от 150 : 1 до 160 : 1, т-ра 55 ± 1°, *D* 16—38 *а/дм²*.
В. Семин

9И200. Улучшение коррозионной стойкости покрытий хром — никель. Reinsch Hans H. Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Chrom-Nickel-Auflagen. «Metall-Reinig. + Vorbehandl.», 1960, **9**, № 9, 155—157 (нем.).—Рассматриваются пути улучшения коррозионной стойкости покрытия (П) блестящего Ni путем использования Duplex — процесса. Возможно и дополнительное хромирование на 2,5—5 μ. Отмечается высокая стойкость П Cr-Ni-Cr (1,2 μ матовый беспористый Cr + нормальное Ni- П + блестящий Cr). Рассматривается влияние материала изделия и подготовки на качество П. Библ. 11 назв. А. Козьминский

9И201. Сопротивляемость тусклению золотого покрытия на серебряном поделое. Harding William B. The tarnish resistance of gold plating over silver. «Plating», 1960, 47, № 10, 1141—1145 (англ.).—Испытания латунных деталей, покрытых 10 μ Ag + Au различной толщины, в камере над 0,2%-ным $(NH_4)_2S$ в течение 5 час. показали, что основным типом коррозии является потускнение поверхности. С увеличением толщины слоя Au до 2,5 μ степень потемнения резко уменьшается, а при дальнейшем увеличении толщины Au уменьшается медленнее, и практически качеств. покрытие Au имеет толщину ≥ 10 μ. А. Скундин

9И202. Быстрое нанесение покрытий из расплавов металлов с использованием явления сверхтекучести. Такахаси Ринтаро, Минэгиси Томоя. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, 11, № 1, 26—30 (японск.).—Обзор. Отмечено, что при резком переохлаждении расплавов металлов при определенных условиях в металле возникает явление «сверхтекучести», подобное сверхтекучести He. Эта сверхтекучесть металла позволяет получать «мгновенное», ровное покрытие при сравнительно низких т-рах расплавов металла. М. Гусев

9И203. О прочности горячеоцинкованной проволоки. Zastera Anton. Über die Haltbarkeit von feuerverzinktem Draht bei Einfriedungen. «Allgem. Schlosser- und Maschinenbauer-Ztg», 1960, **62**, № 4, 136—138 (нем.).—Существуют усиленное цинкование (I) и обычно действующее цинкование (II). С увеличением диаметра проволоки (II) прочность повышается. При одинаковом способе цинкования толстая П более коррозионно устойчива, чем тонкая. П одинакового диаметра, оцинкованная методом I, обладает большей коррозионной устойчивостью, чем такая же П, оцинкованная методом II. Л. Борхи

9И204. Защита железа и стали алюминиевыми покрытиями. Andrews D. R. The protection of iron and steel by aluminium coatings. «Metallurgia», 1960, **62**, № 372, 153—158 (англ.).—Описываются методы и технология нанесения Al-покрытий на железо и сталь (напыление, окунание в расплавленный металл, электроосаждение, плакирование, алитирование и др.).
А. Шевченко

9И205. Хроматирование. Bellinger Kenneth P. Modern applications in chromate coatings. «Metal Finish. J.», 1960, 6, № 69, 365—367 (англ.).—Рассмотрены вопросы хроматирования деталей из Zn, Al, Cd.
Н. П.

9И206. Новый хроматный грунт АЛГ-14. Денкер И. И., Антропова В. И. «Лакокрасочн. материалы и их применение», 1960, № 4, 30—35.—Установлено, что грунт АЛГ-14 по скорости высыхания, водонабухаемости, адгезии и термостойкости значительно превосходит грунты АЛГ-1, АЛГ-5 и АЛГ-8. Грунт АЛГ-14 может быть применен в системах с различными быстровысыхающими эмалями, а также масляными и глифталевыми вместо применяемых обычных грунтов.
Из резюме авторов

9И207. Фосфатирование. II. Quattrone C. Fosfatazione. II. Calvanotecnica, 1960, **11**, № 5, 103—104 (итал.).—Приведены составы р-ров и режимы нанесения фосфатных покрытий. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 1И212. Н. П.

9И208. Химическое оксидирование алюминия. Vučković Stanija. Hemiska eloksaža aluminiuma. «Zašt. mater.», 1960, 8, № 6, 259—261 (сербо-хорв.).—Приведены составы р-ров и режимы оксидирования Al и его сплавов. Н. П.

9И209. Морфологическое исследование поверхности стали и чугуна после обработки методом сульфидирования. Desbrandes R. Contribution à l'étude morphologique des surfaces traitées par le procédé de sulfinusation. «Métaux (corros.-inds)», 1960, 35, № 422, 353—378 (франц.).—Описан процесс сульфидирования. Ванна для сульфидирования содержит цианаты, цианиды и сульфиды, примерно, в таких кол-вах: KCNO 30—60%; NaCN 20%; Na_2S 1—1,5%; остальное карбонаты. Обработка проводится при 570° в течение 2,5—3 час. Исследована металлографич. структура после сульфидирования поверхности малоуглеродистой низколегированной, средне- и высокоуглеродистой стали и чугуна. Установлено, что на поверхности образуется тонкий (1—12 μ) хрупкий наружный слой, содержащий 10—20% серы. Под ним расположена зона диффузии нитридов Fe_4N, имеющих форму тонких пластинок. Глубина этой зоны колеблется в зависимости от условий 200—950 μ. Изучено влияние продолжительности процесса отпуска после сульфидирования при т-рах 150—700° и т. п. Максим. глубина диффузии наблюдается после отпуска при 300°. Ю. Аронсон

9И210. Защитные свойства цементного раствора. Unz M. Insulating properties of cement mor tar coating. «Corrosion», 1960, **16**, № 7, 115—125 (англ.).—Изучалась природа защитных свойств цементного р-ра, применяемого в качестве изоляционного покрытия на предварительно напряженных железобетонных подземных трубах. Установлено, что цементный р-р в процессе твердения удаляет ржавчину и посторонние частицы с поверхности стальной арматуры. В результате процесса поверхностной коррозии эти частицы растворяются и образуют соли железа, которые проникают в цементный р-р и осаждаются в нем. В результате этого усиливается сцепление бетона с арматурой. Аналогичные процессы растворения поверхности металла протекают и под действием на трубы электрич. тока. Образующаяся цементная пленка защищает арматуру от дальнейшей коррозии. Автор разработал метод определения величины электрич. сопротивления цементного р-ра и рекомендации по защите труб от действия блуждающих электрич. токов.
Б. Левман

9И211. Коррозионностойкие цементы и их применение. Evans V. Corrosion-resistant cements and their applications. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 10, 309—314

(англ.; рез. нем., франц.).—Описываются два типа цементов (Ц), применяемых в антикоррозионной технике — льющиеся цементы (на основе окисленных нефтяных битумов или серы) и Ц строительного типа (на основе силикатов, синтетич. смол и каучуков). Первые обладают хорошей стойкостью в к-тах, в том числе и в окислительных щелочах, р-рах солей, но не стойки в маслах, жирах и р-рителях. Лучшими свойствами обладают серные Ц, но они не стойки в едких щелочах, растительных маслах и р-рителях; при резких перепадах т-ры — становятся хрупкими, но этот недостаток устраним введением 1—2% тиокола, который также улучшает и текучесть. Серные Ц можно применять только при т-рах до 92°. Силикатные Ц обладают хорошей хим. стойкостью в к-тах (кроме HF), особенно в окислительных. В последние годы в качестве ускорителя вместо Na_2SiF_6 вводят этилацетат, улучшающий адгезию силикатных Ц. Большим недостатком силикатных Ц является их пористость — в порах скапливается десятиводный сульфат натрия, в результате чего происходит увеличение объема и растрескивание Ц. В США разработана рецептура Ц, дающего нерастворимые соли, чем устраняется опасность растрескивания Ц. Лучшими механич. свойствами, коррозионной и эррозионной стойкостью обладают Ц на основе синтетич. смол и каучуков, но они не стойки в окислительных средах и имеют низкий температурный предел 180°. При выборе Ц необходимо руководствоваться следующим: для сильных окислительных к-т и высоких т-р (180—1000°) пригодны только силикатные Ц, для слабых к-т — Ц на основе смол и каучуков. Если Ц применяются для полов, которые моются омылителями, и для смесей к-т и щелочей, то пригодны только Ц на основе смол. Приводится сводная таблица механич. и антикоррозионных свойств различных Ц. А. Шевченко

9И212. **Достижения в области применения пластмасс и труб из пластмасс.** Sweitzer Robert J. Developments in plastics and plastic pipe. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 10, 1251—1262 (англ.).—Обзор. Рассмотрены свойства и области применения пластмасс. Н. П.

9И213. **Футеровка стальных труб пластмассами (армирование пластмассами стальных труб).** Goldstein H. Le plastarmage des tubes en acier. «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 109, 22—25 (франц.).—Техника обкладки стальных труб (Т) из жесткого полихлорвинила. Свойства таких армированных Т. Л. Песин

9И214. **Упаковка в чехол (оболочку) из пластмасс.** Rodeyns A. Une technique moderne: l'emballage dans une enveloppe plastique. «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 109, 28—30 (франц.).—Метод применения оболочек из пластмасс для защиты оборудования и машин от коррозии в процессе транспортировки и хранения. Л. Песин

9И215. **Защита от коррозии с помощью лент из пластмасс.** Remy L. Protection contre la corrosion par l'emploi de bandes plastiques. «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 109, 30—33 (франц.).—Намотка лент из полихлорвинила и полиамидов на металлич. поверхности с целью защиты последних от коррозии. Л. Песин

9И216. **Обкладка эбонитом и листовым жестким полихлорвинилом.** Bourgois P. L'ébonitage et le revêtement du P. V. C. rigide par application à la feuille. «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 109, 17—22 (франц.).—Техника обкладки хим. аппаратуры эбонитом (I) и жестким полихлорвинилом (II). Сравнительная таблица показателей I и II. Отмечено, что во 2-м случае обкладка получается более гомогенной, чем в 1-м, возможность загрязнения чистых реактивов во 2-м случае также меньше, чем в I. Л. Песин

9И217. **Использование поливиниловой обкладки для защиты трубопроводов от коррозии.** Mariani Pompeo. Il nastro autoadesivo di polivinile per la fasciatura anticorrosiva delle tubazioni. «Ingegneria chim.», 1960, 9, № 4, 20—22 (итал.).—Обзор. Библ. 6 назв. Н. П.

9И218. **Полимерные антикоррозионные материалы.** Russelberge M. Les matières plastiques et la protection contre la corrosion. Van «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 109, 6—; (франц.).—Обзор. Л. Песин

9И219. **Усовершенствованная защита центробежных песковых насосов эластомерами.** Бурлаков В. С. «Цветн. металлы», 1960, № 10, 8—11.—Установлено, что способ защиты гуммированием центробежных насосов резиной 912-Б1 (на основе СКС-30А) в агрессивных условиях кислотной пульпы ($HNO_3 + H_2SO_4$ 0,5—1%) при 60—70° оказался эффективным к коррозионно-эрозионному воздействию указанной среды. Из резюме автора

9И220. **Защита внутренней поверхности дымовых труб от воздействия воды, поступающей из пылеулавливателя.** Хасимото Йонэдзо. «Нэнрё оёби нэнсё», 1960, 27, № 7, 677—680 (японск.).—Рассмотрен вопрос о возможности внутренней футеровки дымовых труб кислотоупорными жаростойкими р-рами и смолами, напр. водорастворимым стеклом и фурановой смолой, с целью предотвращения их коррозии под воздействием воды, поступающей из пылеулавливателя. М. Гусев

9И221. **Стальные водопроводные трубы с покрытием из каменноугольной смолы.** Исикава Йосио, Хага Хидэхиса. «Суйдо кёкай дзасси, Suido kyokai zasshi, J. Waterworks and Sewer. Assoc.», 1960, № 309, 22—35 (японск.).—Отмечено, что покрытия из каменноугольной смолы обладают высокой хим. стойкостью как в отношении к-т, так и в отношении щелочей; высоким электросопротивлением, в частности, покрытие толщиной 3—4 *мм* выдерживает напряжение более 10 000 *в*. Делается вывод о возможности использования каменноугольной смолы для покрытия стальных водопроводных труб. М. Гусев

9И222. **Технология методов окраски металлов и других материалов с помощью искусственных смол.** Hofmann J. K. Technologische Aspekte der Verfahren für Oberflächenschutz von Metallen und andern Materialien durch Kunstanstrichstoffe. «Schweiz. Maschinenmarkt», 1960, 60, № 13, 58—59, 63, 67, 69, 71 (нем.).—Обзор.

9И223. **Контроль и учет работ в операциях нанесения покрытий на химических заводах. Части 3, 4.** Casdorph Newell D. Engineering approach to a chemical plant coating program. Parts 3, 4. «Corrosion», 1960, 16, № 2, 20, 22, 24 (англ.).—Приведена спецификация на окраску оборудования хим. з-да, расположенного в приморской полосе. Показано, что более длительный срок службы имеют краски на основе винильных и эпоксидных смол, наносимые в подогретом состоянии. Рассмотрены меры предосторожности при окраске напылением и пескоструйной обработке. Части 1,2 см. РЖХим, 1961, 1И207. Л. Файбусович

9И224. **Окраска конструкций, работающих под водой.** Oeteren K. A. van. Anstriche für Unterwasserbeanspruchung. [Unterwasseranstriche]. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 4, 209—212 (нем.)

9И225. **Конструкционные материалы в химическом аппаратостроении.** Anderson K. F., Earp F. K., Shapiro S. Materials of construction for chemical plant. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 9, 409—415 (англ.).—Рассмотрены свойства, коррозионная стойкость и области применения графита и угля. Н. П.

9И226. **Замедление скорости коррозии металлов в присутствии сульфата трехвалентного железа.** Mak-

rides A. C., Stern Milton. Inhibition of metal dissolution by ferric sulfate. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 11, 877—883 (англ.).—Изучался характер влияния иона Fe^{3+} на замедление скорости коррозии нержавеющей стали в р-рах H_2SO_4. Анализ поляризационных кривых, полученных в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ и без него, приводит к заключению, что замедляющее действие Fe^{3+} не вызывается его адсорбцией на поверхности металла. В. Левинсон

9И227. **Временная защита от коррозии.** Mindović Eži. Privremena zaštita od korozije. «Zašt. mater.», 1960, 8, № 5, 193—199 (сербо-хорв.).—Рассматриваются принципы защиты от коррозии деталей и узлов в период от их изготовления до пуска в эксплуатацию. Библ. 28 назв. В. Левинсон

9И228. **Ингибитор питтинговой коррозии.** Чен Н. Г. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 10, 2300—2305.—Установлено, что замедлитель коррозии КХ (коксохимический) в агрессивной среде (Cl-ион и др.) полностью устраняет точечную коррозию как при обычной т-ре, так и в условиях кипения р-ра, в последнем случае КХ увеличивает равномерную коррозию на греющей поверхности металла. Из резюме автора

9И229. **Влияние тиомочевины на растворение стали в серной кислоте.** Филько А. И. «[Уч. зап.] Моск. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина», 1960, № 146, 62—91.—Установлено, что скорость коррозии (СК) стали в 2 н. и 5 н. р-рах H_2SO_4 зависит от времени растворения, от конц-ии тиомочевины (ТМ) и конц-ии к-ты. Найдено, что в 1, 2, 5 и 10 н. р-рах H_2SO_4 наиболее положительный электродный потенциал и наименьшая СК стали наблюдаются при одной и той же конц-ии ТМ. Отмечается, что ТМ влияет на оба электродных процесса, протекающих на стали. Изучена адсорбция ТМ на стали при помощи ТМ с радиоактивным изотопом. Из резюме автора

9И230. **Аминосоли некоторых неорганических кислот как замедлители атмосферной коррозии металлов.** Гинцберг С. А., Шрейдер А. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 10, 2366—2368.—Установлено, что бораты моно- и триэтаноламина являются перспективными замедлителями атмосферной коррозии для защиты стальных изделий, сочетающих, помимо деталей из черных металлов без покрытий, детали никелированные и оцинкованные, либо детали из сплавов на основе Zn и Ni. Н. Попова

9И231. **Проблема коррозии оборудования для очистки диэтиламином от H_2S на нефтеперерабатывающих заводах.** Moore Kenneth L. Corrosion problems in a refinery diethanolamine system. «Corrosion», 1960, 16, № 10, 111—114 (англ.).—Отмечается, что очистка от H_2S в процессе нефтепереработки проводится посредством водн. р-ра диэтаноламина (Д). Д легко регенерируется при нагревании, при этом H_2S используется для получения H_2SO_4 или S. Установлено было, что при конц-ии H_2S не выше 0,34—0,40 молей на 1 моль Д коррозии не наблюдается. Конц-ия H_2S поддается регулированию. Ю. Аронсон

9И232. **Использование сточной воды коксохимического завода для защиты металлов от коррозии.** Чен Н. Г. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 10, 2305—2310.—Установлено, что сточная вода коксохим. з-да проявляет высокие защитные свойства и может быть применена для предохранения от коррозии первичных газовых холодильников и для борьбы со «стояночной» коррозией на тепловых электростанциях коксохим. и металлургич. предприятий. Изучены защитные свойства замедлителя КХ (коксохимический) в нейтр. щел. и кислых средах и установлена его оптимальная защитная конц-ия (0,5—1,0%). Из резюме автора

9И233. **Влияние органических присадок в топливо на коррозию и износ двигателей внутреннего сгорания. (Стендовые испытания антикоррозионных присадок в моторное топливо).** Смирнова И. Н., Балезин С. А., Голованов К. Н. «[Уч. зап.] Моск. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина», 1960, № 146, 127—146.—Установлено, что введение антикоррозионных присадок в топливо ведет к усиленному выносу из двигателя коррозионно-активной серы. Уменьшение кол-ва агрессивного агента приводит к снижению коррозии поверхностей двигателя. Антикоррозионные присадки тормозят с одной стороны, окисление SO_2 в SO_3 и способствуют, с другой, образованию защитной пленки на рабочих поверхностях двигателя. Из резюме авторов

9И234. **Замедление коррозии алюминия. Катодная защита наложенным током.** Sundararajan J., Char T. L. Rama. Corrosion inhibition of aluminium. Cathodic protection by impressed current. «Corros. Prevent. and Control», 1960, 7, № 11, 49—50 (англ.).—Данные по катодной защите (КЗ) технич. Al с 92% Al (I), чистого Al S_7 ВНН с 99,5% Al (II) и Zn сплава ДТД 687 с 86% Al (III) в 0,5; 1,0; 1,25 и 1,50 н. р-рах HCl с добавкой в качестве замедлителя коррозии (ЗК) 2—10 *г/л* тиомочевины и без нее, и в 0,3 и 0,4 н. р-рах NaOH с добавкой в качестве ЗК 2—10 *г/л* декстрина и без него. Т-ра опытов 32 ± 0,1°, длительность испытания 2 часа. Показано, что в щел. средах как в присутствии ЗК, так и без него полная КЗ изученных Al-сплавов невозможна. Поляризационные кривые и весовые потери сплава I в кислых р-рах показали, что полная КЗ возможна при наложении небольших катодных токов. Эффективность КЗ при плотностях тока 0,10; 0,15; 0,32; и 0,40 *а/дм²* соответственно была (в %): 40—54; 80; 86 и 100. Коэф. торможения, без наложенного тока в тех же условиях был 70, 80 и 94% для 1,2 и 5 *г/л* тиомочевины соответственно. Полагают, что наиболее рациональным режимом для получения общего коэф. КЗ, близкого к 100% (96—98%), являются наложение тока 0,1 *а/дм²* и добавка тиомочевины 1—5 *г/л*. Показано, что КЗ сплава II возможна наложением токов более низких значений, чем это требуется для сплава I. Указывается, что КЗ эффективна для различных Al-сплавов в морской воде и почве при катодных потенциалах от —0,63 до —0/73 *в*, по НВЭ и плотностях тока 0,021—0,322 *ма/дм²*. А. Москвичева

9И235. **Проектирование катодной защиты трубопроводов. Часть 2.** Spector D. Design for pipelines. Part 2. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 7, 213—217 (англ.; рез. нем., франц.).—Рассматриваются условия защиты 6 дюймов продуктопровода Хайфа-Тель-Авив и 16 дюймов нефтепровода Ашдод-Хайфа. Указываются величины защитной плотности тока для 10-*км* секций 6 и 16 дюймов трубопроводов, соответственно, с различной величиной проводимости покрытия: 500 *μсим/м²* — 0,16 *ма/м²*; 0,15 *ма/м²*; 2000 *μсим/м²* — 0,73 *ма/м²*; 0,66 *ма/м²*; 10 000 *μсим/м²* — 6,8 *ма/м²* 5,1 *ма/м²*. Общий защитный ток, необходимый для устранения вредного влияния на соседние металлич. сооружения, увеличивается в среднем в 1,03—1,12 раза. Максим. величина увеличения тока защиты в 1,43 раза. Приводятся ф-лы для расчета величины сопротивления заземления. Рекомендуется иметь общее сопротивление заземления величиной 0,2—0,3 *ома*. Расстояние между вертикальными заземлителями равно 3 *м*. При увеличении этого расстояния до 4,5 *м* сопротивление 10 заземлителей уменьшается только на 10%. Уменьшение расстояния между заземлителями до 1,5 *м* увеличивает сопротивление заземления на 25%. Часть 1 см. РЖХим, 1961, 4И270. В. Притула

9И236. **Некоторые экспериментальные данные об эффективности электрохимической защиты от коррозии газовых магистралей в районе Токио-Йокогама.** Тамура Э. «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1960, 13, № 7, 65—75 (японск.)

9И237. **Об электрохимической защите корпусов морских судов от коррозии.** Негреев В. Ф., Трифель М. С. Нуриев М. Р. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 3, 115—132 (рез. азерб.).—Отмечает-

ся, что катодная поляризация судна сопровождается выделением на защищенной поверхности катодных осадков, позволяющих применять периодич. защиту с длительными интервалами отключения.

Из резюме авторов

9И238. Электрохимическая защита морских судов от коррозии. Негреев В., Нуриев М., Трифель М., Рыбаков Л. «Морск. флот», 1960, № 10, 23—26.— Отмечается, что с течением времени поляризация корпуса судов достигает смещения потенциалов в отрицательную сторону, сопровождающегося уравниванием потенциалов по всему периметру. Указывается, что аноды из кремнистого чугуна обладают большой стойкостью, однако конструкция их крепления должна исключать возникновение изгибающих напряжений и предотвращать возможность механич. ударов.

Из резюме авторов

9И239. Катодная защита подземных нефтяных танкеров. Ettinger O. Kathodischer Schutz erdverlegter Mineralölbehälter. «Neue DELIWA-Z.», 1960, № 5, 139 (нем.)

9И240. Защита подземных трубопроводов от коррозии. Bottio Luigi Franco. Le norme e loro riflessi sulla messa a terra degli apparecchi elettrodomestici. «Elettrificazione», 1960, № 5, 187—190 (итал.)

9И241. Коррозия металлов и методы электрической защиты от коррозии. Фукутани Хидэдзи. «Сода то энсо», 1960, 11, № 5, 161—173 (японск.).—Рассмотрены факторы, влияющие на скорость коррозии металлов, методы борьбы с коррозией, в частности вопросы теории и практики электрич. методов защиты от нее.

М. Гусев

9И242. Экспрессные методы оценки коррозионных поражений. Часть 2. Freedman A. J., Dravnieks A., Ostrofsky B. Corrosion measurement short course. Part 2. Onstream corrosion measurement. «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 6, 163—168 (англ.).—Рассматриваются некоторые методы коррозионных испытаний. При весовом методе следует стремиться к максим. возможной площади образцов. Толщина образцов может быть принята 3 *мм*. При наличии сварки размеры образцов выбираются таким образом, чтобы сохранить распределение температурного поля. При толщине образцов 0,025 *мм* и применении метода измерения электрич. сопротивления может быть зафиксировано уменьшение толщины образцов на $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ *мм*. В ряде случаев целесообразно оценивать скорость коррозии по кол-ву продуктов коррозии в агрессивной среде. Величина pH служит существенной характеристикой агрессивности среды. Вода с pH 4,5—5 достаточно агрессивна по отношению к низколегированным сталям. Для латуни в отсутствие аммиака наиболее благоприятным является значение pH 8—10. Наряду с электрохим. способами измерения pH могут быть рекомендованы цветные индикаторы. Содержание серы в топливе является известной характеристикой агрессивности продуктов сгорания так же, как и конц-ия хлор-иона в р-ре. Часть 1 см. РЖХим, 1961, 5И284.

В. Герасимов

9И243. Некоторые способы контроля поверхностных защитных пленок. Schlitt Friedrich Wilhelm. Einige Untersuchungsverfahren zur Prüfung von Oberflächen-Schutzschichten. «Materialprüfung», 1960, 2, № 10, 393—403 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор способов и приборов для контроля лакокрасочных, эмалевых и гальванич. покрытий.

А. Козьминский

9И244. Коррозионостойкие контрольно-измерительные приборы, работающие в агрессивных средах. Сайто Кэйдзо. «Отомэсён, Automation», 1959, 4, № 9, 29—34 (японск.).—Обзор. На примере экспериментов в течение ряда лет, проводившихся на з-дах японск. фирмы Адзи-носу кабусики кайся, приводится перечень коррозионостойких материалов, применяемых для обкладки и изготовления различных контрольно-измерительных приборов, работающих в различных агрессивных средах.

М. Гусев

9И245. Специфический объемно-аналитический метод определения нитрита. Kaloumenos H.-W. Spezifische maßanalytische Nitritbestimmung. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 10, 626, XXXVII (нем.; рез. англ., франц.).—Нитрит натрия, применяемый часто в слабом р-ре в качестве замедлителя коррозии, довольно быстро разрушается. Для предотвращения коррозии необходимо часто определять содержание $NaNO_2$ в р-ре. $NaNO_2$ определяется обычно оксидиметрич. методами, при применении которых возможны ошибки. Для специфич. метода определения $NaNO_2$ предлагается метод, основанный на его р-ции с аминосульфокислотой (А): $NH_2SO_3H + NaNO_2 = NaHSO_4 + H_2O + N_2$. К 20 *мл* профильтрованного р-ра приливают 150 *мл* воды и 20 *мл* 0,1 н. р-ра А и 20 *мл* конц. HCl. Нагревают до 60 ± 5° и потенциометрически оттитровывают избыток А посредством 0,1 н. $NaNO_2$. Последний предварительно устанавливают по р-ру А. Момент перехода резкий и может быть проверен по крахмальной бумаге. Метод пригоден и для других случаев применения $NaNO_2$ и, в частности в присутствии органич. р-рителей.

Ю. Аронсон

9И246. Кислородная деполяризация на металлах подгруппы ванадия. Конончук Т. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. политехн. ин-т, Киев, 1960

9И247. Исследование коррозионной стойкости свинцовой оболочки кабелей связи и разработка мероприятий по защите ее от почвенной коррозии. Марченко А. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1960

9И248. Коррозия и защита металлов. Славчев Дончо, Бояджов Иван. Корозия и защита на металите. София, Наука и изкуство, 1960, 114 с., ил., 2.35 лв. (болг.)

9И249. Коррозия и борьба с ней.— Korroosio ja sen estäminen. Päätoimitt. Tikkanen M. H. S. l., Kemian Keskusliitto, 1960, 256 s., 1500 fmk. (финск.)

9И250. Руководство по методам обработки поверхности. Основные принципы и технология. Общие методы. Kopec Rudolf. Leitfaden der Oberflächenbehandlung. Grundlagen und Technologie. Allgemeine Verfahrenstechnik. Übers. aus dem Tschéch. Berlin, Verl. Technik, 1960, 271 S., ill., 19.80 DM (нем.)

9И251. Природа и свойства конструкционных материалов. Jastrzebski Zbigniew D. Nature and properties of engineering materials. New York, John Wiley and Sons, Inc.; London, Chapman and Hall, Ltd, 1959, XVIII, 571 pp., ill. (англ.)

9И252. Справочник по металлам. 1960 г.—. Metal Industry. Handbook and Directory 1960. 49th issul. London, Iliffe and Sons Ltd, 1960, XVI, 568 pp., ill., 21sh. (англ.)

9И253. Металлографические исследования коррозии под напряжением. Rhodin Thor N., Ed. Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture. Sympos. Pittsburgh, P., Apr. 2nd — 3rd, 1959. (Metallurg. Soc. Conf., Vol. 4). New York — London, Interscience, 1959, XIV, 394 p., ill. (англ.)

9И254. Обработка поверхности изделий после нанесения на них защитных покрытий. Тоёсима Сэйдзо, Йонэдзаки Сигэру, Обэ Мисао [Явата сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 4460, 30.05.50.—Изделие, после нанесения на его поверхность покрытия (П) из расплава, нагревают до т-ры плавления П в газовом пламени. Примеры: 1. Изделие из железа или стали промывают к-той, обрабатывают флюсом и на некоторое время погружают в расплав Zn, после этого для уплотнения П пропускают через валки и на некоторое время оставляют в покое.

Zn-П в течение 10 сек. при ~650° нагревают пламенем продукта разложения NH_3. В результате нагрева сцепление Zn-П с поверхностью железа (стали) увеличивается на 20—40%. 2. На металлич. пластинку наносят из расплава Al-П, в течение 5 сек. при ~800° нагревают пламенем коксового газа, сцепление Al-П с поверхностью металла увеличивается на 20—30%.

В. Зломанов

9И255. Нанесение на поверхность железных труб покрытий из сплава свинца, олова и кадмия. Сагама Эйити, Кита Тосиро. [Мацусита дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 3955, 25.05.59.—Железную трубу (Т) обрабатывают H_2SO_4 и удаляют с ее поверхности ржавчину. После этого Т погружают в расплав (Р) с т-рой 280—330° состава (в %): $PbCl_2$ 40—60, $SnCl_2$ 30—50, $CdCl_2$ 3—7. Одновременно с этим, используя оба конца Т как клеммы, пропускают по Т электрич. ток низкого напряжения и большой силы. После того как т-ра Т повысится до т-ры Р, ток выключают; Т вновь на 0,5—5,0 мин. погружают в указанный выше Р, после этого Т вынимают из Р и промывают водой. Пример. Железную водопроводную Т диам. 20 *мм*, длиной 3 *м* с толщиной стенок 1,6 *мм* обрабатывают теплой водой, содержащей H_2SO_4, удаляют с ее поверхности ржавчину и погружают Т в Р с т-рой 300° состава (в %): $PbCl_2$ 50, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 45%, $CdCl_2 \cdot 2^1/_2H_2O$ 5%, одновременно по Т пропускают в течение 2 мин. электрич. ток напряжением 10 *в* и силой 300 *а*, после этого Т вновь погружают на 3 мин. в указанный выше Р, затем Т вынимают из Р и промывают водой. В результате получают ровное блестящее покрытие, обладающее высокой коррозионной стойкостью.

В. Зломанов

9И256. Нанесение на поверхность металлов методом распыления покрытия из окиси алюминия. Такэси, Нагасака Хидэо. [Рикагаку кэнкюдзё]. Японск. пат. 6525, 6.06.60.—К порошку Al_2O_3 со сферич. или близкой к сферич. форме частиц и с размером частиц < 300 меш добавляют 5 вес.% порошка металлич. Al со сферич. формой частиц. Смесь хорошо перемешивают и, расплавляя ее на кислородно-ацетиленовом пламени, наносят на поверхность мягкой стали. Пластинку из мягкой стали с нанесенным на нее указанным методом покрытием толщиной 0,3 *мм* в течение 300 час. нагревали при 900°, после чего измеряли увеличение ее веса, которое имеет место при окислении. Увеличение веса пластинки было равно $^1/_{15}$ части увеличения веса точно такой же контрольной пластинки, которую также нагревали в течение того же времени и при той же т-ре, не обработанной патентуемым методом. Отслаивания пленки, ее растрескивания или образования каких-либо других дефектов при нагреве пластинки обнаружено не было.

В. Зломанов

См. также раздел *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* и рефераты: Влияние фактора времени на характер диаграммы состав-жаропрочность сплавов пятикомпонентной системы Ni — Cr — W — Ti — Al 9Б374. Тонкие окисные пленки на Ti, Zr, Mo и сплавах Ti 9Б471. Кинетика окисления: U 9Б472; графита 9Б473. Образование бёмита при р-ции между Al и кипящей или перегретой водой 9Б476. Электрохим. и коррозионное поведение полупроводников в р-рах электролитов 9Б584. Коррозия огнеупоров 9К269, 9К272. Коррозия и инкрустация в водопроводных сетях 9И271. Коррозия Cu в бензойной к-те 9М234. Гальванические покрытия: 9К176—9К199, 9К213—9К219. Защитные покрытия на основе гидрофобных материалов, перхлорвиниловых и эпоксидных лаков и эмалей 9К387. Коррозионная устойчивость цементного р-ра с добавкой порошкообразного Al 9К409. Вяжущий материал, устойчивый к агрессивным средам 9К418. Пластмасса 9В57, 9К118, 9П27, 9П65—9П68, 9П79, 9П87, 9П91. Влияние анабазина-оксалата на скорость растворения Al в HCl. Кислотостойкие ткани 9П369. Смазки 9М220, 9М221, 9М228

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

9И257. Электрометрическое определение растворенного кислорода в воде для питания паровых котлов. Schwabe Kurt, Vollrath Siegfried. Elektrometrische Sauerstoffmessungen im Kesselspeisewasser. «Chem. Techn.», 1960, 12, № 7, 406—408 (нем.).—Прибор для непрерывного определения конц-ии растворенного O_2 основан на полярографич. методе с использованием в качестве индикаторного электрода амальгамы золота, в качестве электрода сравнения р-ра Hg_2SO_4, насыщенного K_2SO_4 (отделен от исследуемой жидкости пластинкой из пористого стекла). Установлена пропорциональность между диффузионным током и конц-ией растворенного O_2 в интервале 0—1800 γ/*л* при т-рах 25—60°. Точность определения в интервале конц-ий 0—6 γ/*л* O_2 ± 0,1 γ/*л*. Для производственных целей сконструирован датчик с рабочей поверхностью электрода 8,17 *см*², рассчитанный на расход 20—100 *л/час*. Датчик включается после холодильника с электропневматич. регулированием т-ры. Перед датчиком включен ионитный фильтр. Прибор проходит испытания на одной электростанции.

Н. В.

9И258. Прибор для электрохимического определения растворенного кислорода в воде для питания паровых котлов. Albrecht Hildegard. Meßgerät zur elektrochemischen Bestimmung des im Kesselspeisewasser gelösten Sauerstoffs. «Glas-Instrum.-Techn.», 1960, 4, № 6, 227—230 (нем.).—Описана лабор. установка, в которой конц-ия O_2 определяется по силе тока, протекающего через электроды, находящиеся под напряжением ~0,7 *в*. Один из электродов является амальгамой золота; другой, в зависимости от pH воды, свинцом (pH < 3,5) или цинком (pH 3,5—6). В интервале конц-ий O_2 0—60 γ/*л* калибровочная кривая имеет прямолинейный характер. Точность измерений ±10%.

В. Ремнев

9И259. Автоматическое определение концентрации сахара в воде барометрического конденсатора и в воде для питания паровых котлов. Baum Elliot H. Automation of sugar analysis in barometric condensers and boiler waters, «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 87, № 2, 894—903 (англ.).—Проба воды, подаваемая в прибор, подкисляется HCl до pH 1,5, подогревается в змеевике до 96° (инверсия сахара) и поступает в верхнюю часть диализатора с полупроницаемой мембраной, через которую диффундирует инвертированный сахар. В нижнюю часть диализатора подается 0,075%-ный р-р $K_3Fe(CN)_6$ в 2%-ном NaCl (2 *мл/мин.*). Смесь подщелачивается до pH 10,5 и нагревается до 96°. В результате восстановления $K_3Fe(CN)_6$ в $K_4Fe(CN)_6$ происходит снижение интенсивности окраски р-ра, оптич. плотность которого замеряется при λ 420 *м*μ. Длительность определения ~10 мин. Определяемые пределы 0—400 *мг/л*.

Н. Ваксберг

9И260. Измерение окислительного потенциала сточных вод. Henry Clarence R. Measuring the ORP of sewage, «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32, № 8, 897—903 (англ.).—Описан портативный прибор для измерения окислительного потенциала СВ. Прибор представляет собой отрезок трубы, в котором закреплены Pt-электроды, присоединенные к pH-метру. Прибор позволяет определять окислительный потенциал на различных глубинах.

Н. Ваксберг

9И261. Водоросли и другие организмы, затрудняющие водоснабжение, в водах центральных южных штатов США. Palmer C. Mervin. Algae and other

interference organisms in the waters of the south central United States, «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 7, 897—914 (англ.).—Изложены результаты исследований, проведенных в 6 штатах. Зарегистрировано несколько тысяч видов водорослей. Кол-во фитопланктонных организмов колеблется от 0 до > 100 000 в 1 *мл* воды (в среднем 4000). Максимум развития планктона отмечается весной и осенью. Продукты метаболизма водорослей и актиномицетов, а также распада органич. в-в сообщают воде землистый, затхлый и травянистый запах. Водоросли и другие организмы замедляют скорость фильтрования, образуют слизь на решетках и липкий слой на стенках фильтров и отстойников, увеличивают кол-во осадков в отстойниках, меняют pH воды, щелочность, конц-ию CO_2 и O_2, придают воде окраску и мутность. В 1953 г. зарегистрировано массовое отравление рыб, водяных птиц и животных, потреблявших воду оз. Остин, что было вызвано обильным развитием динофлагеллат *Gymnodinium* и *Glenodinium*. Токсичное действие оказывает и сине-зеленая водоросль *Nostoc rivulare*. Для борьбы с водорослями рекомендуются различные альгициды: $CuSO_4$ в конц-ии 180—960 *мг/м*³; Cl_2 (доза 0,05 *мг/л* подавляет развитие *Oscillatoria* и диатомовых за 8 суток; 0,5 *мг/л* убивает их за 30 мин.; *Spirogyra* погибает за 3 часа при дозе 1,5 *мг/л*); хлорамин в конц-ии 0,8—1,0 *мг/л*; мышьяковокислый натрий в конц-ии 2,5—8,0 *мг/л*. Активный уголь в дозах 2—30 *мг/л*, добавленный за 20 мин. до коагуляции или немедленно после образования хлопьев, устраняет запах, вкус, цвет и токсины. Библ. 71 назв. Е. Дианова

9И262. Измерение радиоактивности воды в верхнем бассейне р. Рура. Сообщение I. О загрязнении радиоактивными примесями поверхностных и питьевых вод. Bucksteeg Wilhelm, Dietz Friedrich. Radioaktivitätsmessungen im Einzugsgebiet der Ruhr. I. Mitt. Über die Kontamination der Oberflächenwässer sowie wes Trinkwassers, «Gas- und Wasserfach», 1960, 101, № 34, 856—859 (нем.).—Приведены результаты систематич. измерений радиоактивности поверхностных вод верхнего бассейна р. Рура, проводившихся с 1957 г. β-Активность речной и водопроводной воды зависит от активности и кол-ва атмосферных осадков. β-Активность речной воды в среднем на один порядок меньше предельно допустимой нормы (10^{-7} *мккюри/мл*). Активность воды запрудных водохранилищ несколько меньше активности воды р. Рура. Активность водопроводной воды только в отдельных случаях была $> 10^{-8}$ *мккюри/мл*; средняя активность воды водопровода г. Эссена ниже этой величины. При определении активности воды лучше применять выпаривание, так как метод осаждения с носителями дает не вполне удовлетворительные результаты. А. Смирнов

9И263. Проблемы, возникающие в связи со сбросом сточных вод, содержащих малые концентрации радиоактивных примесей, в прибрежные воды Голландии. Korringa P. Problems arising from disposal or low-activity radioactive waste in the coastal waters of the Netherlands, «Disposal Radioact. Wastes». Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 51—56. Discuss., 139—148 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Основная опасность сброса СВ состоит в том, что внесенные в море радиоактивные примеси (РП) могут переходить в продукты человеческого питания путем: 1) адсорбции планктонными и бентосными организмами с дальнейшим переходом в организм рыб; 2) аккумуляции из водн. р-ра гидробионтами, имеющими известковую оболочку; особенно интенсивно извлекаются этими организмами ионы Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+}; дальнейшее поступление их в организм человека аналогично приведенному выше. Л. Доливо-Добровольский

9И264. Метод вычисления распределения примесей в устьях рек. Dorrestein R. A method of computing the spreading of matter in the water of an estuary, «Disposal Radioact. Wastes.», Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 163—166. Discuss., 219—221 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Для описания процесса продольного распределения растворенных и взвешенных примесей в устьях рек (при установившемся режиме с периодич. приливами и отливами) предложено ур-ние, принципиально аналогичное, предложенному Штоммелем. А. Смирнов

9И265. Глинистые донные отложения как аккумулятор радиоактивных отходов, сбрасываемых в море. Rae K. M., Bader R. G. Clay-mineral sediments as a reservoir for radioactive materials in the sea. «Proc. Gulf and Carilbean Fish. Inst.», 1959 (1960), June, 55—61 (англ.).—Описаны лабор. опыты по изучению способности различных минералов (в основном глин) сорбировать некоторые органич. в-ва (глицин, янтарную к-ту, сахарозу, фруктозу), содержащие C^{14}, из р-ров с конц-ией 1,0—12 *г/л* при т-рах 5—15°. Максим. сорбционной емкостью обладает монтмориллонит (до 350% по весу), затем идут иллит, каолинит и кварц (2—12,5%). Изучена также сорбция этими минералами продуктов обмена (содержащих C^{14}) одноклеточных морских водорослей (максим. сорбционной емкостью обладает также монтмориллонит). Показано, что многие гидробионты способны усваивать органич. в-ва (в том числе содержащие радиоизотопы), сорбированные глинами. А. Смирнов

9И266. Влияние сточных вод предприятия Honshu paper mfg Co. на водные организмы. Taga Nobuo, Tabata Kenji, Ozawa Kunio. «Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 9, 650—656 (японск.; рез. англ.).—Экспериментально установлено разбавление, потребное для безопасного сброса СВ в реку. По резюме авторов

9И267. Влияние осколочных продуктов на радиоактивность некоторых гидробионтов Тихого океана. Моисеев П. А., Кардашев А. В. «Disposal Radioact. Wastes.». Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 93—98. Discuss., 139—148 (англ., русск.; рез. франц., исп.).—Исследования, проведенные на советском научно-исследовательском судне «Нора», показали, что в обширном районе, расположенном к северо-западу от атолла Бикини, конц-ия искусственных радиоактивных примесей (РП) в морской воде в > 10 раз превысила естественную активность по K^{40}. Это повышение активности морской воды повлияло и на активность всех обитающих в ней гидробионтов, которые обладают способностью аккумулировать РП в конц-ии, во много раз превышающей окружающую их водную среду. Установлено заметное повышение радиоактивности у значительной части промысловых рыб, живущих вблизи берегов Сахалина и Камчатки, а также у моллюсков, голотурий, осьминогов и краба волосатого. Таким образом опасность для здоровья человека может возникнуть не только от употребления в пищу рыб, мигрировавших из района взрыва, но и от тех, которые являются постоянными обитателями акватория, с относительно невысоким уровнем зараженности РП вследствие аккумуляции последних гидробионтами. Л. Доливо-Добровольский

9И268. Загрязнение источников организованного водоснабжения радиоактивными осадками. Horasawa Isamu. «Косю эйсэиин кэнкю хококу, Bull. Inst. Public Health», 1959, 8, № 4, 224—227 (англ.).—Для учета влияния радиоактивных атмосферных осадков на радиоактивность воды, подаваемой населению, выведены математич. зависимости, при помощи которых можно определить барьерную функцию водопроводных станций, имеющих различную систему очистки: $W_r = a + b \lg(C_1\theta_1)$ и $W_f = a'W_r^{b'}$, где W_r и W_f — радиоактивность речной и очищ. воды; C_1 — радиоактивность выпавших осадков; θ_1 — кол-во выпавших осад-

ков; a, a', b, b' — константы, характеризующие местные условия и работу сооружений станций. Автор приходит к выводу об одинаковой барьерной функции как скорых, так и медленных фильтров.

Л. Доливо-Добровольский

9И269. **Водопроводная станция в Бингемптоне (шт. Нью-Йорк, США).**—. The Binghamton water plan. «Water Works Engng», 1960, 113, № 8, 722, 739—740 (англ.).—Новая водопроводная станция рассчитана на производительность 75 тыс. *м³/сутки* с возможностью повышения ее на 50%. В здании хим. обработки установлены автоматич. дозаторы для сульфата алюминия, извести, активного угля и хлора. Время пребывания воды в механич. смесителях 1,3 мин., в флокуляторах 45 мин. Суточная нагрузка отстойников 32 $м^3/м^2$, время отстаивания 3,5 часа. Производительность каждого из 10 песчаных фильтров 7,5 тыс. *м³/сутки*.

Л. Фальковская

9И270. **Проблемы привкусов и запахов воды в новых водоемах, расположенных в лесистых районах.** Allen E. Jerry. Taste and odor problems in new reservoirs in wooded areas. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 8, 1027—1032 (англ.).—Возникновение привкусов и запахов воды в новых водохранилищах часто является следствием плохой подготовки котлована. Во избежание этого при устройстве запрудных водохранилищ затопляемая территория должна быть очищена от строений и всевозможной растительности. Крупные деревья должны быть спилены и вывезены, или выкорчеваны, мелкий кустарник и травы сожжены.

Л. Фальковская

9И271. **Коррозия и инкрустация в водопроводных сетях.** Pourbaix M., Vandervelden F. Corrosion et incrustation des canalisations d'eau, «Termotecnica», 1960, 14, № 8, 359—372 (франц.).—См. РЖХим, 1960, № 7, 27067.

9И272. **О правильном выборе коагулянтов.** Hess John S. Coaqulant choice — key to efficiency, «Amer. City», 1960, 75, № 8, 161, 163, 165—166 (англ.).—Выбор коагулянтов, применяемых при содоизвестковом умягчении, необходимо производить с учетом: величины pH, при которой происходит наилучшее формирование твердой фазы карбоната кальция и гидрата окиси магния; заряда частиц твердой фазы и ионов коагулянта; влияния добавки коагулянта на скорость р-ции умягчения; возможности хим. р-ций между коагулянтом и солями жесткости; ускорения или замедления агрегации частиц. Опыт эксплуатации станции Фримонт (шт. Огайо, США) показывает, что в периоды, когда вода имеет высокую жесткость, наилучшие результаты дает алюминат натрия, в случае мутной воды — сульфат железа. Переход от обработки воды одним коагулянтом к обработке другим не представляет затруднений. Экономически более выгодно применение алюмината натрия. При коагулировании алюминатом натрия наблюдается снижение конц-ии Al в обработанной воде по сравнению с исходной. Лабор. опыты по применению полиэлектролитов не показали их существенного преимущества.

Ю. Вейцер

9И273. **Применение алюмината натрия в качестве коагулянта в Каунсил-Блафс (шт. Айова, США).** Rew Myron E. Use of sodium aluminate as a coagulant at Council Bluffs. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 7, 852—856 (англ.).—Алюминат натрия в виде препарата Nalco 614 (I) применен для коагулирования взвеси карбоната кальция в отстойниках при содоизвестковом умягчении воды. I дает хорошие хлопья в холодной воде (1,1—1,7°) при pH 9,3—9,8 и существенно облегчает последующее фильтрование. Средняя доза I (в течение года) 5,1 *мг/л*. Применение I уменьшает потребность в извести и кальцинированной соде. В некоторых случаях оказалось целесообразным применение I вместе с 5—7 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$. Использование I снижает стоимость обработки воды.

Ю. В.

9И274. **Осветление сильно окрашенных вод.** Wise C. T. Clarification of high color waters, «Tappi», 1960, 43, № 7, 654—657 (англ.).—Описана станция подготовки воды для произ-ва высококачественной бумаги. Исходная вода имеет цветность 50—500 *мг/л*; конц-ия ГДП незначительна. Обработка воды производится сульфатом алюминия (I), известью, хлором, глиной и Сепараном 2610 (II). Режим обработки устанавливается путем пробных опытов в лаборатории. Особое внимание обращается на порядок и место ввода I и II. Для слабоокрашенных вод оптимум pH при коагуляции $> 6,8$; для сильно окрашенных $< 4,8$. Доза II при коагуляции сильноокрашенных вод составляет доли *мг/л*.

Ю. Вейцер

9И275. **Удаление радиоизотопов при обычной схеме работы водопроводной станции.** Junkins Robert L. Removal of radionuclides from the Pasco supply by conventional treatment, «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 7, 834—840 (англ.).—На водопроводной станции г. Паско (шт. Вашингтон, США) производительностью 23 000 *м³/сутки* используется вода р. Колумбии, загрязненная радиоактивными примесями, в результате сброса воды от охлаждения ядерных реакторов, расположенных на 63 *км* выше по течению. Вода от реакторов до сброса в реку задерживается в резервуарах в течение времени, обеспечивающего распад короткоживущих изотопов, после чего подается в стрежень реки, где происходит ее быстрое смешение и разбавление речной водой. В пункте забора речной воды водопроводной станцией в воде остаются изотопы: Mn^{56}, Cu^{64}, Zn^{69}, Na^{24}, As^{76}, Cr^{51}, и наблюдается сильное снижение общей радиоактивности в результате распада короткоживущих изотопов и самоочищения реки. Очистка воды состоит в коагулировании ($Al_2(SO_4)_3$, иногда с добавкой SiO_2) и хлорировании. После смешения с реагентами вода проходит отстойники, фильтруется и затем снова хлорируется. В результате очистки радиоактивность воды снижается до допустимых норм активности для питьевой воды.

А. Смирнов

9И276. **Современные тенденции в опреснении морской воды.** Campobasso John J. Modern trends in sea-water conversion. «J. New Engl. Water Works Assoc.», 1960, 74, № 1, 1—11 (англ.).—Ведущими методами опреснения морской воды являются дистилляция, вымораживание и электроионирование. Суммарная производительность дистилляционных установок (ДУ) в Кувейте ~20 000 *м³/сутки*, на о-ве Аруба 11 300 *м³/сутки*. Наиболее экономичны в стр-ве и эксплуатации ДУ компрессионного типа, работающие по принципу мгновенного (бесповерхностного) испарения. Для предотвращения накипеобразования практикуется работа при низкотемпературном режиме, рециркуляция рассола, регулирование pH и мероприятия по приспособлению деталей конструкции ДУ к условиям работы, исключающим отложение твердой накипи. Парокомпрессионные ДУ работают под частичным вакуумом при ~65° с рециркуляцией рассола при скоростях 3—4,5 *м/сек* в трубчатом теплообменнике, с мгновенным испарением в вынесенной камере. Наиболее производительны бесповерхностные ДУ с 3—6 ступенями испарения, обеспечивающие получение 4000—5000 *м³/сутки* дистиллята.

О. Ленчевский

9И277. **Обессоливание и опреснение соленых вод.** O'Meara J. W. Saline water conversion. «Military Engr», 1960, 52, № 346, 91—94 (англ.).—Описаны строящиеся в США показательные установки производительностью 1—4 тыс. *м³/сутки* пресной воды из морской солоноватой. 1. Установка с 10 последовательно работающими вертикальными длиннотрубчатыми испарителями (И). Морская вода насосом подается в верхнюю часть И, откуда движется вниз по трубкам (диам. 50 *мм*), составляющим пучок > 500 шт. Греющий пар (от генератора пара) омывает трубки снаружи, обес-

печивая кипение воды. Горячий рассол и пар перепускаются в следующую ступень, где рассол вновь частично испаряется в трубках, отнимая тепло у греющего пара снаружи; последний частично конденсируется в межтрубном пространстве и отводится в коллектор дистиллята. Предотвращение накипеобразования достигается введением в головную часть установки концентрированного рассола (кристаллизация солей на поверхности затравочных кристаллов). 2. Установка, работающая по методу мгновенного (бесповерхностного) испарения. Морская вода постепенно нагревается в теплообменниках, встроенных в верхней части И, за счет скрытой теплоты конденсации получаемого пара. После дополнительного подогрева до $\sim 80°$ она проходит каскад И в обратной последовательности. Дистиллят отводится в сборный приемник. 3. Установка, работающая на принципе парокомпрессионной дистилляции, с принудительной циркуляцией пара, кипением в трубках, выходом дистиллята > 200 *кг* на 1 *кг* жидкого топлива (в одноступенчатых И $\leqslant 15$ *кг*). 4. Установка (на 60 *м³/сутки*) для опреснения воды вымораживанием. Соленая вода разбрызгивается в вакуумированном сосуде, частично испаряясь и отнимая тепло у оставшейся воды, обусловливает образование ледяной шуги, в кол-ве $\sim 1/7$ по объему. Шуга передается в сепарационную колонну, где медленно всплывает, подвергаясь противоточной промывке пресной водой, подаваемой через спринклерные насадки сверху. Отмытая шуга декантируется и расплавляется, рассол отводится через донный выпуск. О. Ленчевский

9И278. **О возможной перспективе одновременного получения пресной воды и льда на судах.** Добровольский А. П. «Тр. Ленингр. кораблестроит. ин-та», 1959, вып. 29, 161—163.—На судах рыбопромышленного флота получают распространение опреснительно льдогенераторные установки, работающие по следующей схеме. Морская вода через дроссельный клапан поступает в форсунку, распыляющую воду в вакуумированном сосуде, где происходит замерзание воды за счет собственной теплоты испарения. Лед отводится периодически или непрерывно. Холодный пар отсасывается паровым эжектором. Смесь холодного и рабочего пара поступает в конденсатор, откуда насосом откачивается конденсат. Выработка 250 *кг/час* льда сопровождается получением ~ 50 *кг/час* пресной воды. О. Ленчевский

9И279. **Производительность и расход энергии при электроионитном обессоливании воды.** Ments M. v. Throughput and energy consumption for water desalination by electrodialysis. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 2, 149—152 (англ.).—Выведены основные ур-ния в предположении полного совпадения проекций (на плоскость нормальную к направлению силовых линий) контуров камер диализаты (Д) и рассола (Р), постоянства выхода по току (η) и плотности тока (i) по сечению ванны, равенства нулю температурного градиента, обратной зависимости между конц-иями Д C_g и рассола C_p, с одной стороны, и омич. сопротивлением R — с другой, малой величины электродных потенциалов по сравнению с полным напряжением, возможности включения сопротивлений, обусловленных поляризацией и диффузионными процессами, в сопротивление мембран. Для порционно-циклич. обработки производительность ванны G (в *мл/сек*) выражается следующим образом: $G = V_d/t_e = \bar{\eta} n Si_0 (FC_{d0})^{-1} (1 + mC_{d0} : C_{b0})(1 + M_0) : (\ln\{\gamma_e[1+C_{d0}(1-1/\gamma_e):\varphi C_{b0})^{m\varphi} - \int_{C_{d0}}^{C_{de}} 2R_m\alpha (k_r b)^{-1} dC_{d_1})$, а уд. расход электроэнергии в *вт сек/л*: $P = K_r bi_0 F (1 + mC_{d0} : C_{b0})(1 + M_0) \times (1 - 1/\gamma_e) : \bar{\eta}\alpha + \bar{e}F (C_{d0} - C_{de}) : \bar{\eta} n$, где V_d — емкость бака Д в *мл*; t_e — продолжительность цикла в сек.; $\bar{\eta}$ — средний выход по току; n — кол-во камер Д в ванне; S — рабочая площадь сечения ванны в *см²*; i_0 — начальная плотность тока в *а/см²*; C_{d0} — начальная конц-ия Д в баке в *г-экв/мл*; m — соотношение ширины камер рассола и Д; C_{b0} — начальная конц-ия рассола в баке в *г-экв/мл*; M_0 — коэф., учитывающий сопротивление мембран; γ_e — соотношение начальной и конечной конц-ий Д; φ — соотношение емкостей баков рассола и Д; C_{de} — конечная конц-ия Д в *г-экв/мл*; R_m — уд. сопротивление мембраны в *ом см²*; α — уд. электропроводность в *см⁻¹ см г-экв*. k_r — коэф. сопротивления; b — расстояние между мембранами в *см*; C_{di} — конц-ия Д на входе в *г-экв мл*; e — полный средний электродный потенциал. При порционно-циклич. опреснении солоноватых вод расход электроэнергии в 2—2,5 раза меньше, чем при непрерывном процессе; последний, однако, обеспечивает в 1,5 раза более высокую производительность при меньших капитальных затратах. Выбор метода опреснения следует производить на основе эконоомич. сопоставления. На порционное опреснение воды с солесодержанием 3,5 *г/л* при $i_0 = 120$ *а/м²* затрачивается 1,2 *квт.-ч/м³* электрич. энергии постоянного тока. О. Ленчевский

9И280. **Опреснение морской воды вымораживанием.** Kervran L. L'eau de mer dessalée par congélation conserve ses qualités vitales. Nouveaux essais sur le comportement des oligo-éléments. «Eau», 1960, 47, № 4, 98—101 (франц.).—В опресненной воде, полученной методом вымораживания, олиго-элементы находятся в тех же конц-иях, что и в исходной морской воде; конц-ия Cu^{2+} значительно повышается. Уд. расход электроэнергии на получение пресной воды 35—45 *квт-ч/м³*. Допустимое солесодержание для стран жаркого пояса рекомендуется принимать 2—3 *г/л*, в зависимости от индивидуальных особенностей и привычки. О. Ленчевский

9И281. **Обескремнивание воды магнезитом.** Olczakowski Władysław, Motyka Ignacy, Chrząszcz Jerzy. Odkrzemianie wody magnezytem. «Przegl. górn.», 1960, 16, № 3, Biul. Głów. Inst. Górn., 11, № 1, 5—9 (польск.).—Рекомендуется разделение процессов декарбонизации и обескремнивания, так как при этом исключается осаждение $CaCO_3$ на зернах магнезита (I) и улучшается степень использования и срок его службы. Емкость реактора можно рассчитывать на одночасовое время пребывания обрабатываемой воды. Т-ра сильно влияет на результаты обработки: оптимальный диапазон 35—45°; дальнейшее повышение т-ры слабо улучшает результаты; понижение т-ры до 25° повышает конц-ию остаточной SiO_2 в ~ 3 раза. При фильтрационном методе снижается расход I и достигаются более устойчивые результаты. Периодич. дозирование I не оказывает существенного влияния на результаты обескремнивания, но более выгодно. О. Ленчевский

9И282. **Улучшение качества пара.** Thompson W. H. Cosani A. Miglioramento della qualità del vapore, «Termotecnica», 1960, 14, № 8, 373—377 (итал.).—Обзор по вопросам: нормы качества котловых вод; унос котловой воды с паром; образование пены; действие хим. пеногасителей. Приведены результаты их лабор. испытаний и примеры успешного эксплуатационного применения. Библ. 30 назв. А. Смирнов

9И283. **Обработка котловой воды.** Rao C. Natasinga. Treatment of boiler water, «Indian Sugar», 1960, 10, № 4, 271—273, 289 (англ.).—Освещены результаты применения внутрикотловой обработки воды на водотрубном котле (21 *ати*, 340°, 690 *м²*) сахарного з-да. Докотловая обработка состояла в известковании воды. В котел вводили NaOH, Na_2CO_3 и Na_3PO_4 (1 раз в смену). Солесодержание и pH котловой воды поддерживали на заданном уровне (3000 *мг/л;* 10,5) путем продувки котла (жесткость $< 1,4$ *мг-экв/л;* P_2O_5

50—100 *мг/л*, гидратная щелочность 10% от общего солесодержания, но ⩽12 *мг-экв/л*). На поверхностях нагрева имелась лишь тонкая пленка отложений, удалявшаяся щетками после окончания сезона сахароварения. А. Мамет

9И284. Хлорирование промышленой воды. Согга di B. Clorazione dell'acqua industriale, «Termotecnica», 1960, 14, № 8, 351—358 (итал.).—На основании результатов опытов по коррозионным испытаниям некоторых металлов (различные марки стали, бронзы, латунь) в хлорированной речной воде (дозы Cl_2 0—50 *мг/л*) даны практич. рекомендации по хлорированию охлаждающей воды. А. Смирнов

9И285. Удаление песка. Lebetkin George. How to lick and live with grit, «Wastes Engng», 1960, 31, № 9, 494—497, 532 (англ.).—Описаны песколовки, устроенные непосредственно в канализационных каналах и приведены данные о кол-ве задерживаемого в них песка. Песколовки, сооружаемые на станциях очистки СВ, задерживают 9—10 *дм*^{3} из 1000 *м*^{3} СВ. Даны рекомендации по удалению песка из сети и из песколовок. О. Демидов

9И286. Окислительные и стабилизационные пруды в шт. Канзас (США). Metzler Dwight F., Culp Russell. A report on oxidation and waste stabilization ponds in Kansas. «Bull. Engng and Archit.», 1959, № 44, 5—15 (англ.).—Для мелких канализационных систем (⩽3000 жителей) рекомендуется очистка бытовых и промышленных СВ в окислительных и стабилизационных прудах (СП). Рекомендуемая глубина 0,9 *м*. Дно и откосы изолируются глинистым и асфальтовым покрытием или обрабатываются полифосфатами. Допустимое понижение уровня воды за счет фильтрации ⩽6 *мм/сутки*. Принимаемая нагрузка из расчета 396 человек на 1 *га* в сутки при норме водоотведения 170—284 *л* на человека. Нагрузка по $БПК_{полн}$ 26,5—84 *кг/га* в сутки. С целью предотвращения зарастания почва пропитывается нерастворимыми в воде токсичными в-вами (напр., 3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевиной). В одном из СП при содержании 50% СВ мясомолочной пром-сти и нагрузке по $БПК_{полн}$ 28 *кг/га* наблюдалось загнивание СВ. При пребывании СВ в СП 30—90 суток кол-во *Coli*-бактерий снижается на 98%. Н. Козлова

9И287. Достижения в очистке сточных вод с активным илом в Манчестере (Великобритания). McNicholas J., Tench H. B. A review of recent activated sludge research at Manchester. «J. and Proc. Inst. Sewage Purific.», 1959, № 4, 425—435. Discuss., 454—465 (англ.).—Опытами, проведенными на станции, показано, что период аэрирования в аэротенках с механич. аэраторами может быть снижен до 2 час. при увеличении скорости подачи O_2 в СВ. Это может быть достигнуто или уменьшением размеров аэротенка, или изменением формы и скорости вращения аэрационного механизма. Наблюдавшееся в некоторых опытах повышение затраты энергии на очистку единицы объема СВ объясняется или уменьшением эффективности работы аэратора, или тем, что скорость потребления O_2 на окисление не возрастала так же быстро, как скорость поступления O_2 в систему. Сооружения с интенсивным аэрированием способны поддерживать в хороших условиях большие кол-ва активного ила. И. Чурбанова

9И288. Очистка сточных вод в аэротенке-смесителе. McKinney Ross E. Complete mixing activated sludge. «Water and Sewage Works», 1960, 107, № 2, 69—73; «Water and Sewage Works», 1960, 107, Reference Number, 273—275, 278—279.—Аэротенк-смеситель (АС) выравнивает нагрузку по органич. примесям, может выдерживать залповые нагрузки, позволяет полнее использовать воздух и снизить БПК СВ со 100—40 000 до 15 *мг/л*. АС допускает работу: 1) на полное окисление; 2) на высокий прирост активного ила (АИ). Скорость прироста АИ в АС зависит от соотношения кол-ва пищи (КП) к кол-ву микроорганизмов (КМ). Прирост АИ имеет максимум в фазе логарифмич. роста (ЛР) при КП : КМ > 5 и минимум в фазе эндогенного метаболизма (ЭМ) при малом КП : КМ. В этой фазе синтез активной протоплазмы достигает нуля, но в то же время протекает синтез инертных полисахаридов. Это является причиной, обусловливающей невозможность работы сооружения в фазе ЭМ без прироста АИ, который составляет ~11% от снижения $БПК_5$. Инертные в-ва по мере накопления выносятся с очищенной СВ, увлекая часть активных клеток. Это приводит к повышению КП : КМ, т. е. к переходу от работы по схеме 1 к работе по схеме 2 и к превращению 30—50% снижения $БПК_5$ в активные клетки. Для фазы ЭМ характерен меньший прирост АИ при непрерывном поступлении питательных в-в в АС по сравнению с периодич. подачей. Флокуляция АИ обусловлена энергетич. уровнем микроорганизмов. Высокая конц-ия органич. в-в в АИ в фазе ЛР является причиной отсутствия флокуляции; низкое КП : КМ в фазе ЭМ вызывает полную флокуляцию АИ. И. Чурбанова

9И289. Борьба с психодой. DeRuiter Herbert. Control of Psychoda Flies. «Water and Sewage Works», 1960, 107, № 6, 211—213; «Water and Sewage Works», 1960, 107, Reference Number, 265—267 (англ.).—Описан опыт борьбы с психодой на станции очистки СВ в Вилла-Парке (шт. Иллинойс, США). На фильтрах со спринклерным орошением хороший результат дал инсектицид R. S. C., содержащий в качестве основного компонента ДДТ. Кол-во взрослых психод снижалось после его применения на 50—75%; кол-во личинок на 50—90%; восстанавливалось число щетинконогих червей; появлялись зеленые водоросли. На фильтрах, орошаемых фидианом, хороший эффект дала смесь инсектицидов малатиона и линдана, взятых в соотношении 1 : 1. Для каждого опрыскивания применяли 15 *л* смеси инсектицидов, разбавленной водой в 50 раз. Эффективность работы очистных сооружений после применения инсектицидов не только не нарушалась, но в ряде случаев повышалась. Е. Дианова

9И290. Работа дорожных сооружений для очистки сточных вод. Sander Irwin P. Operation of thruway treatment plants. «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32, № 8, 886—892 (англ.).—Дано описание 4 очистных установок, обслуживающих рестораны, кафетерии, закусочные. Н. Ваксберг

9И291. Безопасное удаление радиоактивных отходов. Burns R. H. The safe disposal of radioactive wastes. «Roy. Soc. Health J.», 1960, 80, № 4, 214—219. Discuss., 231—233 (англ.).—Обзор практикуемых мероприятий. А. С.

9И292. Удаление радиоактивных отходов. Оценка радиоактивности и ее опасности. Kenney A. W. Disposal of radioactive solid wastes. An assessement of activity and hazards. «Internat. Civil Engr and Contractor», 1960, 12, № 4, 49—52; «Contractors Rec. and Municip. Engng», 1960, 71, № 10, 24—25, 27—28 (англ.).—Обзор. А. С.

9И293. Сброс жидких радиоактивных отходов с малой активностью и накопление радиоизотопов в возделываемых почвах. Barbier G. Rejets d'effluents faiblement radioactifs at accumulation dans les sols cultives, «Disposal Radioact. Wastes». Vol. 2. [Vi]enna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 401—406. Discuss., 449—454 (англ., франц.; рез. русск., исп.).—Описан метод расчета накопления долгоживущих радиоизотопов (Р) в почвах и в выращенных на них овощах. Предложено ур-ние для вычисления предельного уровня накопления Р в 1 *кг* овощей, исходя из предельно допустимой конц-ии Р в орошающей воде. А. Смирнов

9И294. Подземное захоронение радиоактивных отходов в Федеративной Республике Германии и связанные с этим геологические и гидрогеологические проблемы. Wager R., Richter W. Disposal of radioactive waste in the subsurface of the Federal Republic of Germany: geological and hydrogeological problems, «Disposal Radioact. Wastes». Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 547—551. Discuss., 553—563 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Ввиду большой плотности населения в ФРГ, полностью исключается возможность захоронения радиоактивных отходов (РО) в подземных горизонтах, которые в какой-то степени связаны с источниками организованного водоснабжения. Однако на территории ФРГ, вблизи Ганновера, под четвертичными отложениями залегает глина, затем идет песчаник и известняк третичной, меловой, юрской и триассовой формаций. Под ними лежат пласты соли, толщиною 2000—4000 *м*, не имеющие особой экономич. ценности. В этих пластах находятся купола очень большой емкости (до 20 млн. $м^3$). Купола не имеют контакта с грунтовым потоком и не участвуют в гидрологич. и биологич. цикле. Авторы считают возможным использование их для захоронения РО. Л. Доливо-Добровольский

9И295. Подводный сброс очищенных сточных вод химического завода. Gill J. M., Huguet J. H., Pearson E. A. Submarine dispersal system for treated chemical wastes, «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32, № 8, 858—867 (англ.).—Описана запроектированная схема предварительной очистки СВ з-да тетраэтилсвинца и сброса их в бухту Сан-Франциско. Н. Ваксберг

9И296. Очистка сточных вод при помощи осветлителей. Гуричева З. Г. «Бум. пром-сть», 1960, № 9, 14—17.—Исследования по коагулированию $Al_2(SO_4)_3$ СВ бумажной ф-ки, проведенные на полупроизводственной установке, состоящей из контактного осветлителя (диам. 0,3 *м*, высота загрузки 2,5 *м*) и отстойника (диам. 0,31 *м*, высота 0,95 *м*, полезная емкость 44 *л*), показали: 1) эффект осветления СВ при скорости фильтрования (СФ) 5—6 *м/час* составляет 98—100% (конц-ия ГДП в исходной СВ 50—240 *мг/л*); 2) при высоте слоя песка (крупность 1—2 *мм*) 1,2 *м*, средняя длительность фильтроцикла (соответственно) составляет 15 и 9 час.; 3) доза сульфата алюминия при pH 7 и < 6 равна 4 и 2,5 *мг/л* (в пересчете на Al_2O_3); 4) промывка осветлителя осуществляется в течение 6—8 мин. 8—10% воды (от объема осветленной) при интенсивности 14 *л/мин* на 1 $м^2$. Изучены также потери напора и коэф. фильтрации загрузки. Г. Морошкин

9И297. Снижение БПК производственных сточных вод в стабилизационных прудах. Berger Herbert F. BOD reduction of industrial effluents by use of stabilization basins and natural hydrographic features. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 3, T231—T235 (англ.).—Биохимическая очистка СВ целлюлозно-бумажной пром-сти может осуществляться в стабилизационных прудах (СП), глубина которых доходит до 4,5 *м*. Цветность и мутность этих СВ исключают развитие водорослей и поэтому с увеличением глубины скорость очистки понижается. За 12 суток снижение БПК(полн.) на глубине 15, 60 и 180 *см* составляет (соответственно в %): 90; 50; 30. Предварительное отстаивание СВ позволяет избежать анаэробного брожения осадка на дне СП. Дополнительное аэрирование (перемешиванием или пропусканием воздуха) резко повышает скорость снижения БПК. Система нескольких СП, связанных открытыми канавами с перепадами, также повышает эффект снижения БПК (по сравнению с одиночным СП). Экономический анализ показывает, что устройство СП выгодно при подходящем рельефе местности в странах с теплым климатом. Н. Козлова

9И298. Очистка активным илом сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. Sullins J. K. The activated sludge process as applied to pulp and papermill effluents. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 3, T218—T220 (англ.).—Наиболее экономичным способом очистки СВ бумажной пром-сти является очистка их с активным илом (АИ). На станциях очистки СВ предварительно кондиционируют: снижение ГДП (в первичных отстойниках) до 100 *мг/л*, $БПК_{полн}$ до 100—300 *мг/л*; pH 7 (допустимые колебания 6—9). В аэротенках (А) оптимальная конц-ия АИ (по сухому в-ву) 1,5—3 *г/л*; расход воздуха 7,4 $м^3/м^3$. Перед А в СВ добавляют биогенные элементы N и P; оптимальное отношение БПК: N : P = 100 : 5 : 1. Нормальный прирост АИ 0,5 *кг/кг* снижения БПК(полн.). В производственных условиях снижение БПК(полн.) достигает 75—90%. Н. Козлова

9И299. Опыт использования стабилизационных прудов для очистки промышленных сточных вод. Dunstan Gilbert H., Smith Leonard L. Experimental operation of industrial waste stabilization ponds. Public Works, 1960, 91, № 4, 93—95 (англ.).—Пруды, используемые для очистки СВ консервных з-дов и других сезонно-работающих предприятий, дающих СВ с высокой конц-ией органич. примесей, могут проектироваться на нагрузку по БПК ~11 $г/м^2$ в сутки. Использование ряда последовательных прудов оправдано в тех случаях, когда нагрузка по БПК значительно превышает указанную или когда обычны внезапные повышения нагрузки. Если условия позволяют создать в первом пруду анаэробный режим, то второй аэробный пруд дает очень хорошую очистку при нагрузках, значительно превышающих указанную. И. Чурбанова

9И300. Опыты по очистке сточных вод молочного завода активным илом. Thom Rudolf, Głowacki Janusz. Badania nad oczyszczaniem ściekow mleczarskich metodą osadu czynnego, «Prace Inst. przem. mleczarsk.», 1959, 6, № 3, 51—76 (польск.; рез. русск., англ.).—Приведены результаты лабор. и полупроизводственных исследований по биохим. очистке. Достигнуто снижение БПК и ХПК на > 92% (в случае высокой конц-ии примесей в исходной СВ). Выявлены закономерности прироста активного ила, а также влияние температуры и концентрации СВ на эффект очистки. Показаны возможности удаления активного или путем холодного сжигания. Библ. 53 назв. О. Болотина

9И301. Исследование сточных вод установки для запарки картофеля на молочном заводе. Wälzholz G., Pester A, Lembke A., Schmidt G. Abwassertechnische Untersuchung der Kartoffeldämpfanlage eines Molkereibetriebes. «Molk- und Käser.-Ztg», 1960, 11, № 16, 506—510 (нем.).—При работе установки образуются 2 вида СВ: 1) от промывки картофеля содержащие частицы земли и небольшое кол-во растворенных и суспендированных органич. примесей; 2) конденсат, образующийся при запарке картофеля в котлах низкого давления, содержащий растворенные органич. примеси. Промывные СВ подвергаются механич. очистке в пятикамерном отстойнике и используются повторно. Конденсат присоединяется к промывным СВ перед поступлением в отстойник. После 5-суточного цикла работы шлам из отстойника удаляется, а вода заменяется свежей. Характеристика промывных СВ и конденсата (соответственно, в *мг/л*): окисляемость 285; 9700; $БПК_5$ 260; 4600; pH 6,0—6,3. Загрязнение СВ от обработки 1 *т* картофеля соответствует ~22 людским эквивалентам, из которых 18 приходится на конденсат и 4 на промывные СВ. Расход на 1 *т* картофеля конденсата 220 *л*, промывных СВ 700 *л*. СВ рекомендуется присоединять к системе биохим. очистки. В. Генкин

9И302. Сточные воды от производства вин. Pimentel Eduardo Serpa. Effluents des installations pour la production du vin. «Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 148—149 (франц.).—Дан примерный расчет кол-ва СВ от произ-ва вин в Португалии. Мелкие х-ва потребляют 300 *л* воды на 500 *л* продукции. Предприятия с годовой производительностью > 50000 *л* вина тратят 200 *л* воды на 500 *л* продукции. Занимая большие площади под виноградники, они в основном используют СВ для орошения и редко их сбрасывают. Н. Ваксберг

9И303. Нейтрализация сточных вод от производства оливкового масла. Gonçalves Marques I. De la possibilité de neutralisation économique des effluents des huileries. «Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 154—157 (франц.).—Дана характеристика и указан расход СВ от произ-ва оливкового масла в Португалии. Несмотря на наличие в СВ большого кол-ва полезных примесей (N, P, K и др.), непосредственное их использование в с. х. невозможно ввиду их высокой кислотности. Описана установка для нейтр-ции СВ, на которой используются зола из топок, известь, измельченный известняк. Одновременно СВ освобождаются от ГДП (пропускание через древесные стружки, крупный песок). После такой обработки СВ могут быть использованы для орошения. Н. Ваксберг

9И304. Скоростное сбраживание осадков. Sawyer Clair N., Grumbling Jay S. Fundamental consideration in high rate digestion. «J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs», 1960, 86, № 2, Part I, 49—63 (англ.).—Процесс сбраживания осадка СВ рассматривается как мономолекулярная р-ция. Опыты по сбраживанию осадка в метантенках, которые 1 раз в сутки загружались смесью осадка из первичных отстойников и избыточного активного ила, показали, что качество газа (при 15-суточном сбраживании) ухудшается при увеличении содержания сухого в-ва в смеси 4—10% (снижение содержания CH_4 на 8%). Процесс скоростного сбраживания требует тщательного перемешивания содержимого метантенка для непрерывного контакта микроорганизмов с питательными в-вами и для однородного распределения последних в сбраживаемой массе (СВ). Процент сухого в-ва в СМ зависит от зольности поступающего осадка и времени сбраживания. Увеличение сухого в-ва в СМ > 6% затрудняет ведение процесса. Повышение сухого в-ва в СМ до 8% допускается при условии, что беззольное в-во СМ превышает 65%. При скоростном сбраживании возрастает щелочность СМ и содержание N (аммон.) уменьшает разложение беззольных в-в и липоидов. И. Чурбанова

9И305. Водоснабжение и канализация. Steel Ernest William. Water supply and sewerage. 4th ed. New York — London, McGraw — Hill Book Co., 1960, XIII, 655 pp., ill., 85 sh. 6 d. (англ.)

9И306. Сброс и отстаивание промышленных сточных вод, содержащих минеральные грубодисперсные примеси. Voiculescu-Dioşti Şt. Evacuarea şi decantarea apelor industriale cu suspensii minerale. Metodologia procedeului «Depunerea subacvatică dirijată». Bucureşti, Ed. tehn., 1960, 191 p., il., 9,30 lei. (рум.)

9И307. Устройство для определения концентрации кислорода в загрязненных водах. Axt Günter. Verfahren und Vorrichtung zum Messen des Sauerstoffgehaltes in verschmutzten Wässern. [Chlorator G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1064737, 11.02.60.—Способ, пригодный для определения конц-ии O_2 в речной и СВ, основан на пропускании через исследуемую воду воздуха и сравнении в нем конц-ии O_2 до и после пропускания. Дано схематич. описание 2 вариантов прибора. Н. Ваксберг

9И308. Метод дозирования газов в воду.—. Werkwijze voor het inspuiten van een mengsel van gassen in water [Jan van Tilburg]. Гол. пат. 92664, 16.11.59.—Предложено устройство для введения в воду газов (напр., хлора) через насадку Вентури с использованием воздуха в качестве рабочей среды, с подсосом газообразного реагента или их смеси. О. Ленчевский

9И309. Процесс и аппаратура для питания камеры хлопьеобразования.—. Procédé et appareillages pour l'alimentation des floculateurs. [Eau et Assainissement]. Франц. пат. 1202864, 14.01.60.—Предложена конструкция камеры хлопьеобразования водоворотного типа. Подвод воды, смешанной с реагентами, осуществляется с малой скоростью в центральную зону камеры. А. Смирнов

9И310. Усовершенствование осветлительных фильтров большой производительности.—. Perfectionnements aux filtres pour clarification de débits importants d'eaux. [C. Chabal & Cio (Soc. en commandité par actions)]. Франц. пат. 1213829, 4.04.60.—Для улучшения процесса фильтрования воды на открытых осветлительных фильтрах предложено в качестве фильтрующего материала применять гранулированный пуццолан (размер зерен 2—8 *мм*). Для предохранения пуццолана от выноса во время промывки фильтров предусмотрена металлич. защитная сетка. Фильтры снабжены устройствами для ускорения вывода из них промывных вод. А. Смирнов

9И311. Установка для мгновенной дистилляции. Bethon Henry Edwin. Flash-type distillation system. [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2908618, 13.10.59.—Предложена технологич. схема установки, работающей по принципу мгновенной (бесповерхностной) дистилляции для обессоливания морской воды (МВ) в составе 6 ступеней испарения. Каждый испаритель представляет собой вертикальный сосуд с теплообменником змеевикового типа в верхней его части, под которым имеется лоток для сбора и отведения пароконденсата, а также присоединен штуцер с клапаном-регулятором на линии к вакуум-насосу, обеспечивающему также отсос неконденсирующихся газов. Исходная МВ, протекая через теплообменники в противоточном направлении, нагревается до 80° и далее в электронагревателе до 93°. Нагретая МВ протекает через испарители в обратной последовательности, испаряясь частично на каждой ступени под возрастающим вакуумом, при т-рах 87—66° с завершающим охлаждением дистиллята в выходном теплообменнике до 30°. Установка рекомендуется для применения на подводных лодках. О. Ленчевский

9И312. Способ и устройство для получения питьевой воды из морской.—Procédé et dispositif pour rendre potable l'eau de mer. [Isidro Esteban Gomez]. Франц. пат. 1210910, 11.03.60.—Для опреснения морской воды ее фильтруют последовательно через 3 слоя ионитов: сульфофенольную смолу (I) (Н-катионит); фенольную смолу (II) (ОН-анионит); алюмосиликат типа бентонита (III) (Н-катионит). Фильтр состоит из вертикального металлич. цилиндра, в который вмонтирован полиэтиленовый цилиндр, разделенный дырчатыми дисками на 3 отсека. Для получения I конденсируют C_6H_5OH и HCHO в равных по весу кол-вах (с добавкой или без добавки катализатора) при 130—160° в течение нескольких часов; полученную массу нагревают 1 час при т-ре $\leqslant$190°. Образовавшийся продукт смешивают с гексаметилентетрамином (20% по весу) и нагревают 2 часа при 100—110°. Затвердевшую массу размельчают и сульфируют H_2SO_4 (уд. в. 1,84), взятой в кол-ве 5 вес. ч. на 1 ч. смолы; сульфирование ведут в течение нескольких часов при периодич. перемешивании; затем промывают I водой (плотность I 0,488). Для получения II берут смолу, полученную, как

указано выше, конденсацией C_6H_5OH с НСНО и смешанную с гексаметилентетрамином, и нитруют (без нагревания) в течение нескольких часов посредством HNO_3 (уд. в. 1,38) при периодич. перемешивании, отмывают водой, обрабатывают 1%-ным р-ром NaOH, промывают водой и высушивают при $\leqslant 100°$ (плотность II 0,688). Подготовка III сводится к обработке его H_2SO_4 (уд. в. 1,71) в течение 3 час. при перемешивании. А. Смирнов

9И313. Прямоточно-оборотная система охлаждения. Putney David H. Combination process of effluent refrigeration and closed cycle refrigeration. [Stratford Engineering Corp.]. Пат. США 2906796, 29.09.59.—Предложена усовершенствованная схема охлаждения, состоящая в сочетании прямоточной и оборотной систем. А. Смирнов

9И314. Способ обезвреживания сточных вод химических заводов и цехов гальванических покрытий. Drexler Stanislav, Dvořák Josef, Futera František, Kodad Jindřich. Způsob zneškodnění odpadních vod z povrchových úpraven kovů a chemických provozů. Чехосл. пат. 91653, 15.09.59.—Отбирают среднепропорциональную пробу СВ, содержащей ядовитые примеси, напр. цианиды, к-ты, соли тяжелых металлов, и подвергают ее предварительной обработке оптимальными дозами соответствующих реагентов. Обработанную таким образом порцию СВ смешивают с остальным кол-вом СВ, к которой добавлен тот же реагент в тех же дозах. Указанным приемом достигается значительное ускорение процессов очистки СВ. В. Елинек

9И315. Способ удаления фенолов. Kissling Lehr F. Process for removing phenol. [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2911363, 3.11.59.—Для удаления фенолов (I) из р-ров, содержащих в высоких конц-иях HCl (СВ от получения хлорированных I), р-ры пропускают через анионитный фильтр (амберлит IRA-410), селективно сорбирующий I. Регенерацию отработанного анионита производят 3—12%-ным р-ром гипохлорита. Ц. Роговская

9И316. Способ и установка для фильтрования несброженного осадка. Komline Thomas R. Method and apparatus for filtration of undigested sludge. [Komline-Sandrson Engineering Corp.]. Австрал. пат. 225897, 9.12.59.—Несброженный осадок рекомендуется подавать непосредственно на вакуум-фильтр, что позволяет использовать более дешевые ткани и снизить эксплуатационные затраты. Фильтрат после фильтра подвергается отстаиванию и вновь фильтруется, этим достигается достаточно полное задержание РДП. В качестве коагулянта применяется $Ca(OH)_2$ в кол-ве, пропорциональном содержанию сухого в-ва в осадке (в среднем 10% от веса сухого в-ва). При применении $Ca(OH)_2$ pH повышается до 9—11 и осадок становится безопасным в бактериальном отношении. Добавка других коагулянтов способствует уплотнению осадка и уничтожению неприятного запаха. Ткань вакуум-фильтра имеет отверстия 0,25—0,7 *мм*. На поверхности ткани вакуум-фильтра образуется слой кека. Образующийся слой кека способствует более полному обезвоживанию. О. Демидов

См. также; Анализ: Ca^{2+} 9Д69; Fe^{2+} 9Д110; Sr^{2+} 9Г125; SiO_2 9Д125, 9Д127. Свойства примесей: разложение мочевины в водных р-рах 9Б441. Физ-хим. основы технологии: коагуляция $Al(OH)_3$ 9Б642. Внутрикотловые процессы: каталитич. окисление сульфитов 9Б436. Иониты: синтез 9П199; получение мембран 9П197; 9П198; селективно-проницаемые мембраны 9Б635. Утилизация и удаление отходов: сульфитных щелоков 9П485. Водоемы и водотоки: продуцирование O_2 планктоном 9Г131. Аппаратура и КИП: трубы из пластмасс 9П87. Подготовка воды для пивоварения 9Н284

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

9И317. Некоторые данные об ионизации атмосферы в городе Куйбышеве. Салманова М. И. «Тр. Куйбышевск. мед. ин-та», 1959, **10**, 219—224.—Подчеркнуто, что при гигиенич. оценке воздушной среды следует обращать внимание не только на хим. состав и метеорологич. факторы, но также и на его электрич. состояние. Приведены результаты измерений, проведенных на окраине г. Куйбышева (среднесуточные конц-ии тяжелых и легких ионов, коэф. униполярности для тяжелых и легких ионов) с помощью ионометра «И-2» конструкции П. Н. Тверского выполнено 560 измерений ионизации, которые сопровождались учетом метеорологич. условий. Отчетливой связи между конц-ией ионов и метеорологич. факторами не обнаружено. Указано, что степень ионизации воздуха является наглядным показателем его загрязнения. Необходимость изучения ионизации воздуха возрастает в связи с широким применением в мирных целях радиоактивных в-в. Л. Еловская

9И318. Некоторые данные о естественной радиоактивности воздуха в г. Киеве. Таций Ю. А., Берштейн С. А. В сб. «Действие ионизирующих излучений на животн. организм». Киев, Госмедиздат УССР, 1960, 124—127.—Проводились измерения естественной радиоактивности атмосферного воздуха в р-не г. Киева методом осаждения радиоактивных аэрозолей на фильтрующих тканях типа ФПП с последующим радиометрич. измерением активности осадка на фильтре. Для подсчета α-частиц использовалась сцинтилляционная приставка П-349-2 для подсчета β-частиц — торцовый счетчик МСТ-17 в свинцовом экране ЭСД-2. Измерения, проведенные в 85 помещениях и на открытом воздухе, показали, что активность воздуха в различное время года колеблется в пределах $2{,}5 \cdot 10^{-14}$—$1{,}5 \cdot 10^{-12}$ *кюри/л* и зависит от следующих факторов: вентиляции помещений, строительного материала зданий, метеорологич. условий и пребывания в помещении людей. Т. Черезова

9И319. Опасности в промышленной радиографии. Turnbull J. G. M. Hazards in industrial radiography. «Instn Fire Engrs Quart.», 1960, XX, № 38, 91—94 (англ.).—Рассмотрены опасности, связанные с радиографич. исследованием сварных швов, металлич. литья и т. п. с помощью рентгеновских и γ-лучей, и меры, обеспечивающие безопасность обслуживающего персонала. Указано, что оба вида излучения вызывают ожоги кожи, опухоли, анемию, белокровие, неполноценность потомства. Поражение небольших участков кожи вызывает доза 2500 *рентген*, смертельная доза при облучении всего тела 400—500 *рентген*. Исходя из максимально допустимой дозы, равной 3 *рентген* за 13 следующих друг за другом недель, общая допустимая доза облучения (в *рентген*) определяется как $Д = 5(B-18)$, где B — возраст сотрудника в годах. Контроль интенсивности рентгеновского и γ-излучения рекомендуется осуществлять с помощью фотопленок в светонепроницаемой оболочке и миниатюрных ионизационных камер, укрепляемых на одежде сотрудников. Для безопасной транспортировки и хранения γ-активных изотопов рекомендованы контейнеры из Pb и W. Наиболее простым способом защиты от излучений является удаление радиоактивного источника на определенное расстояние. В. Синьковский

9И320. Уменьшение опасностей лучевого поражения. Cherubin L. J. Minimizing radiation hazards. «Chem. Engng.», 1960, 67, № 13, 105—110 (англ.).—Краткий обзор типов радиоактивных излучений (РИ), их источников, различных путей поражения человека и последствий этого поражения, допустимых уровней

внешней радиации и конц-ий радиоактивных в-в. Наиболее чувствительны к воздействию РИ кроветворные органы, половые железы и глаза. В результате хронич. воздействия РИ может возникнуть заболевание раком, бесплодие, катаракта. Для предотвращения опасного воздействия РИ на организм человека необходимо соблюдать установленные уровни радиации. Приведены предельно допустимые конц-ии ряда радиоактивных изотопов (Pu^{239}, Sr^{89}, Sr^{90}, J^{131}, Ra^{224} и др.) в воздухе, воде и теле человека. Предельно допустимой дозой при облучении всего тела, глаз и половых желез является 12 *бэр* в год или 5 (N-18) *бэр*, где N — возраст облучавшегося человека; для головы, рук или ног 75 *бэр* в год; для отдельных органов (кроме глаз и половых желез) 15 *бэр* в год. Кратко описаны способы измерения различных видов РИ. Рекомендовано в качестве индивидуальных дозиметров использовать фотокассеты, кольцевые пленочные дозиметры, надеваемые на палец, и карманные миниатюрные ионизационные камеры. В. Синьковский

9И321. **Вредности окружающей среды, связанные с обработкой урановой руды.** Harris W. B., Breslin A. J., Glauberman H., Weinstein M. S. Environmental hazards associated with the milling of uranium ore. «Arch. Industr. Health», 1959, **20**, № 5, 365—382 (англ.).—Приведены результаты изучения условий труда на 12 з-дах гидрометаллургич. экстракции U. Дана оценка радиационной опасности для работающих на разных этапах технологич. процесса, определена эффективность существующих оздоровительных мероприятий, исследовано загрязнение радиоактивными в-вами окружающей территории з-дов; выяснена потенциальная опасность для лиц, непосредственно не участвующих в технологич. процессе, а также опасность в зависимости от изотопного состава обрабатываемых материалов. Указана загрязненность воздушной среды долгоживущими α-излучателями, Rn, SiO_2, V. Приведены ур-ния внешнего β- и γ-облучения работающих; результаты исследования U в суточном кол-ве мочи и др. Все результаты исследований сравниваются с предельно допустимыми конц-ями и уровнями, установленными в США. Установлено, что отношение радиометрич. данных определения U и Ra в отобранных пробах к данным, полученным при анализе, 1,37. Для правильной радиометрич. оценки кол-ва долгоживущих излучателей в пылевых пробах, отобранных в условиях умеренно высоких конц-ий Rn, окончательный отсчет следует делать не раньше чем через 2,5 месяца после отбора. Приведены рекомендации по улучшению условий труда. Л. Еловская

9И322. **Пары бензина и гигиенические требования с точки зрения отоларинголога.** Pihrt Jaroslav. Hygienická problématika benzinových par z hlediska otolaryngologa. «Českosl. hyg.», 1960, **5**, № 9, 547—550 (чешск.; рез. русск., англ.).—При санитарно-гигиенич. обследовании резинового произ-ва в воздухе рабочих помещений обнаружены высокие конц-ии бензина (Б) — до 0,68 *мг/л* (предельно допустимая конц-ия Б по нормам СССР 0,3 *мг/л*, по нормам США 2,0 *мг/л*). При медицинском обследовании 82 работающих на указанном произ-ве, имеющих контакт с Б (стаж 5—19 лет), повреждения уха, горла, носа отмечены у 26,8% обследованных (хронич. катар, ларингит, фарингит, эрозия слизистой оболочки полости носа, эмпиэма челюстных полостей и т. п.). Ольфактометрич. измерения показали снижение обоняния в 15,9% случаев. Считают, что снижение обоняния является специфич. результатом воздействия Б. При бактериологич. исследовании выделений слизистой оболочки носа непатогенная флора обнаружена лишь в 10 случаях из 82. Чаще всего обнаруживались Staphilococcus pyogenes и Staphilococcus albus. При гистологич. исследованиях слизистой оболочки полости носа отмечены воспалительные явления, переходящие в атрофич. формы, перерождение цилиндрич. эпителия в плоский. Т. Бржевская

9И323. **Защита от излучений при работе с радиоактивными изотопами. Часть II.** Fischer György. Sugárvédelem a radioaktív izotópok alkalmazásával kapcsolatban. II. rész. «Gyógyszerészet», 1960, **4**, № 5, 164—168 (венг.; рез. нем.).—Рассмотрено применение радиоактивных изотопов (РИ) в фармакологии и в терапии; методы защиты от радиоактивных излучений внешних источников, а также от попадания РИ внутрь организма; вопросы уничтожения радиоактивных отходов атомных реакторов. Часть I см. РЖХим, 1961, № 3, 3И292. Д. Пюшпеки

9И324. **Проблемы обнаружения радиоактивных излучений в области защиты.** Menoux A. Problèmes posés par la détection des rayonnements dans le domaine de la protection. «Énergie nucl.», 1960, **2**, № 4, 246—249 (франц.).—Обзор различных типов и характеристик приборов, разрабатываемых и используемых в области защиты от радиоактивных излучений (РАИ) по трем областям контроля: 1) внешней радиации; 2) поверхностного загрязнения (кожа, одежда, помещение) и объемного (атмосфера, вода, почва); 3) внутреннего загрязнения организма. Определяется связь между дозами биологич. абсорбции РАИ, выражаемой в *рэб*; дозами внешней радиации, измеряемой в *рентген*; потока частиц (число на 1 *см*² в сек.); кол-ва радиоактивных элементов в организме и их конц-ии (*кюри/см*³); плотности поверхностного загрязнения (μ *кюри/см*²). Рассматриваются классификация и характеристика приборов: дозиметров, дебитметров, фотометров, электрометров, сцинтиллографов, Г.— М.-счетчиков и др. Ю. Скорецкий

9И325. **Контроль взвешенных в воздухе радиоактивных веществ при производстве атомных продуктов в Хэнфорде.** Soldat J. K. Monitoring for airborne radioactive materials at Hanford atomic products operation. «J. Air Pollution Control Assoc.», 1960, **10**, № 4, 265—270 (англ.).—Описываются методика, аппаратура и типичные результаты систематич. дозирующего контроля радиоактивности (РА) на з-де по произ-ву Pu. Система контроля распространяется на: 1) контроль РА в рабочих зонах; 2) анализ РА выбрасываемых в атмосферу газовых отходов; 3) анализ РА атмосферы и растительности на прилегающей к з-ду местности. Методы анализа для всех областей контроля почти одинаковы (различие состоит лишь в величине замеряемых конц-ий РА). Контроль РА в рабочих зонах достигается прежде всего строгим распределением воздушных потоков в порядке возрастающей допустимой дозировки РА. Так, входящий чистый вентиляционный воздух направляется последовательно в следующие места: комнаты приема пищи, конторские помещения, раздевалки, лаборатории, ячейки технологич. оборудования, воздухоочистные устройства, вытяжные вентиляторы и, наконец, выхлопную трубу высотой 61 *м*. Отбор проб воздуха производится с помощью фильтровальной бумаги марки H-70 толщиной 0,4 *мм* при лобовых скоростях 0,5—250 *см/сек*. Суммарная РА проб определяется стандартными приборами для измерения α-, β- и γ-излучений. Кроме того, в разных точках з-да и прилегающей местности установлена 31 постоянная измерительная станция, оборудования автоматич. аппаратурой для отбора проб воздуха, анализа и регистрации РА атмосферы. Приведены данные измерений за 1958 г. Ю. Скорецкий

9И326. **Отбор проб текущих жидких отбросов для контроля радиоактивности.** Ruddy J. M. Sampling flowing liquid wastes for radioactivity monitoring. «Air Condit., Heat. and Ventilat.», 1960, **57**, № 9, 63—67 (англ.).—На основе восьмилетнего опыта Национальной лаборатории в Брукхавене описываются методы и аппаратура для отбора проб сточных вод на радио-

активность. Охвачены как малые прерывистые стоки объемом до сотен *л/мин* от небольших лабор. зданий, так и мощные канализационные установки с суточным расходом сточных вод в сотни и тысячи $м^3$. Рассматриваются системы прямого контроля с установкой в стоке датчиков, соединенных с регистрирующими счетчиками радиоактивности и расходомерами, а также устройства отбора пропорциональных проб с отношением до 1 : 1900 для мощных стоков.

Ю. Скорецкий

9И327. **Исследования по очистке от радиоактивных веществ. Действие дегидратированных фосфатов при очистке от радиоактивных веществ металлических поверхностей.** Tajima Yuzo, Wadachi Yoshiki «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 6, 891—895, А 64 (японск.; рез. англ.).—При исследовании обеззараживания поверхности Fe, нержавеющей стали, Cu, латуни, Pb и Al на поверхность металла наносили Co^{60}; затем промывали поверхность водн. р-ром дегидратированных фосфатов (I) с помощью стандартной промывочной машины для опытов. Одновременно измеряли зависимость между pH и способностью I к образованию комплексов с $CoCl_2$ и продуктами деления. Установлены условия, необходимые для обеззараживания поверхности и образования комплексов: конц-ия I 0,1—0,01 *моль/л*, т-ра 30°, pH 3—6. При этой т-ре I не разлагаются, а при указанном pH поверхность металлов становится коррозионностойкой.

Из резюме авторов

9И328. **Возможность использования замедленных излучений трития в промышленности.** Kühn W., Hermann F. Anwendungsmöglichkeiten der Tritium-Bremsstrahlung in der Industrie. «Kerntechnik», 1960, 2, № 9, 268—270 (нем.).—Описано использование замедленных ионизирующих излучений трития в хим. и других отраслях пром-сти для непрерывного измерения конц-ий и других величин. Низкая активность источников излучений позволяет обслуживающему персоналу работать без защитных приспособлений.

Е. Едигарев

9И329. **Воспламеняемость магния и урана в воздухе и углекислом газе.** Darras R., Baque P., Leclercq D. Inflammabilité du magnésium et de l'uranium dans l'air et le gaz carbonique. «3 Colloque métallurg. corrosion (seche et aqueuse). Saclay, 1959, Gif—sur—Yvette (S.-et-O.)—Amsterdam», 1960, 53—68. Discuss., 68—69 (франц.; рез. англ.).—В целях изучения гипотетич. условий возникновения пожара ядерного реактора с газовым охлаждением систематически определялись т-ры воспламенения Mg, U и их некоторых сплавов в воздухе, N_2 и CO_2 при атмосферном и повышенном давлении, в сухой или насыщенной влагой при 25° среде. Опыты велись путем нагревания тигля размером $20 \times 15 \times 2$ *мм* с образцом испытываемого металла в электрич. печи или автоклаве, где поддерживалась заданная среда. Применялись два разных способа нагрева: а) непрерывного и быстрого (подъем т-ры 300° в час. до точки воспламенения металла); б) равномерного нагрева до т-ры несколько ниже точки воспламенения и затем поддержания при этой постоянной т-ре. Результаты в обоих случаях отчетливо различаются между собой. Влага оказывала мало влияния на т-ру воспламенения Mg в воздухе, но в атмосфере CO_2 влажность понижала т-ру воспламенения на 130—140°. Отмечается различие внешнего вида возгорания Mg и U, что привело к применению в данном случае разных терминов: «зажигание» и «воспламенение». Подробно излагаются теория, метод и результаты опытов.

Ю. Скорецкий

9И330. **Проектирование лаборатории изотопов Института общественного здравоохранения в Японии.** Кобаяси Иотаро, Иосидзава Сусуму. «Эйсэй когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit. Engng», 1959, 33, № 10, 566—576 (японск.)

9И331. **Загрязнение воздуха и цветной показатель крови.** Picko Václav. Znečištění ovzduší a krevní barevný index. Příspěvek k řešení otázky vztahu mezi oběma jevy. «Českosl. hyg.», 1960, 5, № 5, 297—301 (чешск.).—Установлено, что цветной показатель крови (ЦП) у деревенских детей (особенно у девочек) выше, чем у городских. Причиной понижения ЦП у городских детей считают загрязнение воздуха вредными в-вами (в первую очередь аэрозолями и SO_2). Высказано мнение, что степень изменения ЦП зависит от конц-ий вредных в-в в атмосферном воздухе.

Т. Бржевская

9И332. **О загрязнении воздуха окисью углерода в некоторых зонах Женевы.** Kanitz Stefano, Guano Francesco. Sull'inquinamento atmosferico da ossido di carbonio in alcune zone della città di Genova, «Riv. ital. igiene», 1960, 20, № 1—4, 19—28 (итал.; рез. англ.).—Установлено, что в Женеве содержание CO в атмосферном воздухе значительно больше, чем в других городах; здесь оно достигает 400 ч. на 1 млн. (в Париже и Нью-Йорке 100, в Милане 50, СССР 0,015 — среднее для нескольких городов). Отмечено, что в результате усовершенствования двигателя внутреннего сгорания при определенных условиях в выхлопных газах содержалось в 1927 г. 5%, а в 1954 г. только 1,8% CO. При ветре содержание CO в городском воздухе снижается. CO определяли спектрометрич., по его р-ции с $PdCl_4$.

Н. Соловьева

9И333. **Определение никеля в воздухе производственных помещений методом амперометрического титрования.** Григорова Л. П. В сб. «Материалы 1-й Научно-практ. конференции Свердл. гор. сан.-эпидемиол. ст., 1959». Свердловск, 1960, 48—50.—В методике использована р-ция Чугаева, согласно которой Ni с диметилглиоксимом дает красный осадок диметилглиоксимата Ni. Количественно Ni определяется амперометрич. титрованием (АТ) р-ров солей Ni спирт. р-ром диметилглиоксима. Метод позволяет определять 0,3 *мг* в 5 *мл* р-ра. При наличии жидкостных аэрозолей отбор проб производится в поглотитель Гернет (абсорбер). Поглотительный р-р готовится растворением 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4) в 110 *мл* воды. Скорость отбора 12,5—13,0 *л/мин*. Проба нейтрализуется аммиаком, затем титруется. Сущность метода заключается в измерении силы тока, проходящего через электролизер между индикаторным электродом (твердый серебряный амальгамированный электрод) и электродом сравнения (каломельный полуэлемент, соединенный с сосудом для титрования электролитич. ключом, наполненным насыщ. р-ром KCl) при постоянном напряжении. При АТ важно изменение силы тока, которое фиксируется гальванометром и служит для установления конца титрования.

Т. Черезова

9И334. **Динамика возникновения случаев отравления свинцом.** (Broadhurst V. A.), Trends in lead poisoning cases. «Paint Technol.», 1960, 24, № 269, 17—18, 30 (англ.).—На основании статистич. данных установлено увеличение вдвое числа отравлений Pb в произ-ве красителей в 1958 г. по сравнению с предшествующими 10 годами (в среднем по 4 случая в год). С 1949 по 1958 г. зарегистрировано 40 отравлений, из них 20% в 1958 г. Выявлено резкое падение числа отравлений Pb в первые 20 лет XX века, которое объясняется введением спец. санитарных правил для предприятий пром-сти красителей. Рассмотрен ряд случаев интоксикации Pb, указаны профессии и возраст пострадавших, причины отравления (в основном работа с хроматами Pb). Отмечено, что введенное в 1907 г. санитарное постановление касается только предприятий пром-сти красителей, применяющих PbO и соли Pb, и основывается на правилах, принятых для произ-в с большим пылеобразованием. Основные по-

ложения постановления: проведение ежемесячных медицинских осмотров работающих с Pb, применение защитных средств, защитной одежды (ее обработка, хранение) и др. Т. Соловьева

9И335. **Состояние здоровья работающих на заводе по производству высокодисперсного кремния.** Volk H. The health of workers in a plant making highly dispersed silica. «Arch. Environment. Health», 1960, **1**, № 2, 125—128 (англ.).—При 10-летнем медицинском наблюдении за здоровьем работающих на произ-ве химически чистой SiO_2 (каждые 6 месяцев проводились рентгенологич. исследования) заболевания силикозом не были обнаружены. Только в одной рентгенограмме из 720 обнаружены признаки междолевого плеврита. Производственная пыль содержит 99,8% аморфной SiO_2, примеси TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Размер частиц 5—40 *мμ* (в среднем ~20 *мμ*). Конц-ии SiO_2 в воздухе реакционного отделения 3—7 *мг/м³*, в упаковочном помещении 2—6 *мг/м³*. Считают, что вдыхание высокодисперсной пыли аморфного кремния в общем кол-ве < 120 *мг* в течение 8-часового рабочего дня (по расчету) безвредно. Т. Бржевская

9И336. **Применение диффузионной ячейки для получения заданных концентрацией газообразных углеводородов.** Altshuller Aubrey P., Cohen Israel R. Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 7, 802—810 (англ.).—Метод получения заданных конц-ий паров различных углеводородов (от 0,0001 до 1%) применим при проведении исследовательских работ в области промышленной гигиены, очистки воздуха от загрязнений и т. п. Получение заданных конц-ий паров осуществляется в диффузионной ячейке, которая представляет собой сферич. стеклянную камеру, сужающуюся на концах, через которые введены 2 впаянные в них, расположенные друг против друга и закрытые на концах фильтрами из пористого стекла трубки для ввода в камеру газообразного разбавителя (воздух O_2, N_2 или др.) и вывода готовой газовой смеси. Снизу в центр камеры вдается на 2 *см* составляющая с ней одно целое или присоединенная к ней пробирка с жидкостью (Ж), пары которой идут на приготовление парогазовой смеси. Т-ра, при которой производится испарение, поддерживается с помощью бани. Кол-во испаряющейся Ж контролируется весовым или объемным методом. Скорость диффузии (*r*) паров Ж из пробирки (*г/сек*) выражается ур-нием: $r = 2{,}303DMPA/RTL \cdot \lg P/P-p$, где D — коэф. диффузии паров в разбавляющий газ, *см²/сек*; M — мол. вес паров; P — общее давление в диффузионной ячейке в *атм*; A — площадь поперечного сечения пробирки в *см²*; p — парц. давление паров при т-ре T в *атм*; R — газовая постоянная в *л атм/моль* °К; T — т-ра в °К; L — длина пути частиц в *см*. Рассмотрены факторы, определяющие процесс диффузии паров Ж и образования смеси с заданной конц-ией паров: 1) скорость установления динамич. равновесия; 2) давление и т-ра; 3) охлаждение поверхностного слоя Ж при ее испарении; 4) величина поперечного сечения и длина пробирки; 5) поверхностное натяжение Ж; 6) природа и режим течения разбавляющего газа. Проведено сопоставление эксперим. данных с литературными и результатами теоретич. расчетов. В. Синьковский

9И337. **Вредные вещества, выделяющиеся при обработке льна и конопли.** Aścik Kazimierz. Czynniki szkodliwe występujące w roszarniach lnu i konopi. «Przegl. włókienn., 1960, **14**, № 4, 189—192 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.).—Подробно описан процесс мочки льна (Л) и конопли на произ-ве льняного и конопляного волокна. Установлено, что процесс мочки Л сопровождается выделением в воздух рабочих помещений CO_2 (до 0,03 *мг/л*) метана, пыли, содержащей до 12,7%, свободной SiO_2 — до 283 *мг/м³*. В состав жидкости для мочки Л входят к-ты. Отмечена взрыво- и пожароопасность пыли и соломы Л. Рекомендованы: герметизация оборудования, устройство местных отсосов, механизация транспорта отходов, контроль за влажностью воздуха, вынесение бассейнов для мочки Л в отдельные помещения с приточно-вытяжной вентиляцией, ношение защитной одежды, фартуков, обуви, рукавиц. Для защиты кожи работающих предложена защитная мазь следующего состава (в частях): вазелин 10, каучук 6, парафиновое масло 16, касторовое масло 0,6, глицерин 2,5, ZnO 1,5, растительный клейстер (5%) 70, или ZnO 2,5, стеарин 6, растительное масло 36,5, безводный ланолин 5, вода до 100. Для обработки кожи при небольших травмах рекомендуется жидкость Новикова (дубильная к-та 10, брилиантовая зелень 2, спирт 2, касторовое масло 5, колодий до 200). Т. Бржевская

9И338. **Замечания к статье А. Фукса, Б. Палечковой и М. Бартоневой «Опасность отравления бензолом при работе с клеями для кожи» Ответ авторам.** Zeman Miroslav. Poznámky k práci «Riziko benzenu při práci s lepidly na kůži» od A. Fuchse, B. Palečkové — Wolfové.— Odpověď autorů. «Českosl. hyg.», 1960, **5**, № 7, 451—456 (чешск.; рез. англ., русск.).—Недостатком работы А. Фукса и др. считают отсутствие в ней изучения содержания бензола (Б) в клеях (К) для кожи (в р-рителе «Робинольцемент»). Установлено, что в технич. бензине (фракция 60—80°), входящем в состав К, содержится до 48 вес.% Б и до 35 вес.% общих углеводородов, что значительно превышает предельно допустимую конц-ию этих в-в (6 вес.% для Б, 12 вес.% для углеводородов). Рекомендовано создание нового К, не содержащего Б, запрещение применения Б для произ-ва К, в р-рителе «Робинольцемент» применение бензина фракции 50—110°. Т. Бржевская

9И339. **Хронаксиметрические изменения при хронической интоксикации бензолом и монохлорбензолом.** Pîslaru V. Modificări cronaximetrice în intoxicaţia cronică cu benzen şi monoclorbenzen. «Igiena», 1960, **9**, № 2, 127—135 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—В опытах на животных при хронич. ингаляционном воздействии паров бензола (I) в конц-ии 0,1 *мг/л* выявлены изменения хронаксии (торможение, исчезающее через некоторое время). Конц-ии I 2—3 *мг/л* вызывают торможение без последующего возвращения к первоначальному состоянию. При ингаляционном воздействии паров монохлорбензола (II) в конц-иях 0,1—1 *мг/л* у животных также отмечено состояние торможения, более выраженное, чем при интоксикации I. Указано, что изменения функции нервной системы при конц-иях II 0,1—1 *мг/л* возникают на 3—4 недели раньше изменений активности энзимов. При конц-иях II > 1 *мг/л* указанные явления могут стать постоянными. Т. Соловьева

9И340. **Количественное определение малых содержаний бромистого этила в воздухе.** Кисаров В. М. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 238—331.—Бромистый этил (I) определялся в воздухе методом сжигания I при высокой т-ре на платиновой спирали с последующим колориметрич. определением Br при помощи р-ции с флуоресцеином, дающей эозин: воздух, содержавший I, в течение 10 мин. пропускался со скоростью 0,1 *л/мин* через кварцевую трубку диаметром 4 *мм*, в которой помещена платиновая спираль. Трубка нагревалась до 900°. Пары I сгорали, образовавшиеся Br и HBr пропускали через 3 последовательно соединенных поглотителя Полежаева, в первый из которых наливался р-р для окисления HBr (3,5 *мл* 0,2%-ного $KMnO_4$ и 1,5 *мл* насыщ. р-ра $KHSO_4$), а в два других по 5 *мл* 0,0015% р-ра флуоресцеина. После 5-минутного выдувания чистым воздухом (скорость 0,05 *л/мин*) содержимое двух последних поглотителей сливалось в отдельные коло-

риметрич. пробирки (№ 120/15), разбавлялось до 15 *мл* дистил. водой. Полученная окраска сравнивалась со стандартной шкалой и колориметрировалась на фотоэлектрич. микроколориметре ФЭК-Н-54 с зеленым светофильтром. Чувствительность метода 0,003 *мг* Br. Стандартная шкала в пределах 0,003, 0,060 *мг* Br готовилась следующим образом: в один из 2 последовательно соединенных поглотителей Полежаева наливался выше приведенный р-р для окисления HBr, в другой 5 *мл* 0,0015%-ного р-ра флуоресцина. В 1-й поглотитель приливалось определенное кол-во KBr, затем в течение 10 мин. через поглотитель пропускался воздух со скоростью 0,05 *л/мин*. Из данных оптич. измерения плотности р-ров шкалы строилась калибровочная кривая. При испытаниях метода в производственных условиях получены удовлетворительные результаты. Т. Бржевская

9И341. Материалы к обоснованию предельно допустимой концентрации ацетона в атмосферном воздухе. Фельдман Ю. Г., Гигиена и санитария, 1960, № 5, 3—10 (рез. англ.).—На основании всестороннего изучения воздействия находящегося в воздухе ацетона (I) на организм человека и длительного воздействия малых доз I на белых мышей сделан вывод о завышенности предельно допустимой конц-ии I в воздухе производственных помещений (0,2 *мг/л*). Предельно допустимая максимально-разовая и среднесуточная конц-ия I в атмосферном воздухе не должна превышать 0,35 *мг/м³*. Отмечено, что у наиболее чувствительных лиц порог ощущения запаха I составляет 1,1 *мг/м³*, порог действия I на световую чувствительность глаза 0,55 *мг/м³*, а порог действия I на электрич. активность мозга — 0,44 *мг/м³*. При хронич. затравке животных I в конц-ии 199 *мг/м³* (45 суток по 8 час. в день) наблюдалось изменение моторной хронаксии. При непрерывном 45-суточном воздействии I в конц-ии 0,53 *мг/м³* не обнаружено заметных изменений моторной хронаксии состава крови, веса и гистологич. картины внутренних органов. Показано, что для произ-в ацетатного шелка установленная санитарно-защитная зона (Н 101—54) должна быть увеличена со 100 до 750 *м*. В. Синьковский

9И342. Промышленные отравления диэтилстилбестролом: тест для раннего определения отравления. Watrous R. M., Olsen R. T. Diethylstilbestrol absorption in industry: a test for early detection as an aid in prevention. «Amer. Industr. Hyg. Assoc.», J., 1959, 20, № 6, 469—472 (англ.).—Установлено, что экстрогенная активность промежуточных продуктов при синтезе диэтилстилбестрола (I) в 320—1000 раз меньше, чем у I. Считают, что регулярный анализ мочи является эффективным средством контроля накопления I в организме рабочих. Приведены примеры определения содержания I (биологич. метод) у ряда рабочих, связанных с различными этапами синтеза I. Показано, что моча рабочих, не соприкасавшихся с I, содержит I в кол-ве, не превосходящем 0,02 *μг/мл* (порог чувствительности метода), тогда как у рабочих, имеющих контакт с I, его конц-ия в моче достигает 0,06—0,55 *μг/мл*. Ранние симптомы поражения организма I (набухание грудных желез, уменьшение полового влечения) появляются спустя 1—2 недели после того, как конц. I в моче достигнет или превысит 0,1 *μг/мл*. В. Синьковский

9И343. Определение холинэстераз в крови и наблюдение неврологических изменений при профессиональном заболевании, вызванном фосфорорганическим соединением. Bauer H. Bestimmung der Cholinesterasen im Blut und neurologische Überwachung bei beruflicher Gefährdung durch Organophosphate. «Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg.», 1960, 18, № 1, 91—106 (нем.).—Показано, что при отравлении организма фосфорорганич. соединениями (диазиноном) активность холинэстеразы (I) крови и в особенности псевдохолинэстеразы (II) снижается. Снижение активности I и II наблюдалось раньше, чем появлялись клинич. симптомы. Снижение активности I и II наблюдалось в случае хронич. отравлений, а также отравлений, вызванных малыми дозами яда и не сопровождающихся характерными клинич. симптомами. М. Баранов

9И344. Определение тетраэтилсвинца в воздухе. Duliński Władysław, Köhsling Zofia. Oznaczenie czteroetylku ołowiu w powietrzu. «Nafta» (Polska), 1960, 16, № 8, 217—219 (польск.).—Описываемая методика анализа колич. содержания тетраэтилсвинца (ТЭС) в воздухе разработана в Горно-металлургической Академии ПНР. Метод анализа нефелометрический и состоит в пропуске пробы испытываемого воздуха объемом 500 *л* при скорости 5 *л/мин* и перепаде давл. 70—90 *мм* вод. ст. через трубку со стеклянной ватой, смоченной азотной к-той уд. в. 1,4. При наличии в воздухе ТЭС в результате р-ции образуется $Pb(NO_3)_2$, дающий при добавлении $K_2Cr_2O_4$ колл. р-р, степень помутнения которого является функцией содержания Pb. Определение конц-ии ТЭС производится путем сравнения при помощи нефелометра или визуально плотности окраски полученного р-ра с эталонными р-рами. Ю. Скорецкий

9И345. Гигиенические проблемы при применении третичного бутанолхромата как пассивирующего ингибитора коррозии металлов. Roubal Jan, Krivucová Marie. Hygienické problémy při použití terciárního butanolchromanu jako pasivačního inhibitoru proti korozi kovů), Pracovní lékař., 1960, 12; № 5, 251—255 (чешск.; рез. русск., англ.).—В воздухе лаборатории при импрегнировании бумаги парафином, содержащим 5% третичного бутанолхромата (I) при т-ре 55—60° обнаружено 2,4 *μг/л* Cr^{6+}. При хронич. статич. ингаляционной затравке I белых крыс (экспозиция 30—60 мин. ежедневно) у животных во время опыта наблюдалась апатия, ускоренное дыхание, раздражение кожи и др. У животных с поврежденной кожей через 12 час. после опыта обнаружены значительный некроз кожи, полнокровие сосудов, гибель через 20—60 час. При экспозиции 60 мин. пороговой дозой для крыс оказалось 3 *мл* I (объем затравочной камеры 5 *л*). При патолого-гистологич. исследовании в легких обнаружено уменьшение воздушности, полнокровие в бронхах — скопления экссудата, слущение эпителия, лейкоциты в альвеолах, скопления слегка окрашиваемой эозином массы. В печени — при больших конц-иях I — полнокровие, зернистость, в почках — гиперемия. При затравках крыс I и третичным бутанолом (II) в конц-ии 2 *мл* (объем камеры 5 *л*) установлено, что I вызывал постепенное развитие наркоза, тяжелое и ускоренное дыхание; полный наркоз и боковое положение животных не наблюдались. При II отмечено быстрое развитие наркоза, боковое положение, спокойное дыхание. При гистологич. исследовании при воздействии I обнаружен очаговый отек легких, изменения в бронхах. При II — легкие не изменены. Для профилактики отравлений рекомендованы: контроль за содержанием I в воздухе рабочих помещений ($\leqslant$ 0,1 *μг/л* CrO_3), защита кожи работающих от механич. повреждений, приготовление I в герметич. сосудах, смешивание I с парафином в герметич. сосудах под вытяжным шкафом, укрытие всех нагревающихся частей аппаратуры при пропитывании бумаги I при повышенной т-ре, хранение импрегнированной бумаги в спец. коробках, обработанных парафином, усовершенствование вентиляции в рабочих помещениях и др. Т. Бржевская

9И346. Определение паров высших жирных нормальных спиртов состава C_4—C_{10}. Липина Т. Г. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 323—327.—Описан колориметрич. метод определения паров высших жирных нормальных спиртов (С) состава C_4—C_{10}, основанный на р-ции конденсации С в

серной кислой среде с n-диметиламинобензальдегидом (I): к 3 *мл* р-ра С в 75% (по объему) H_2SO_4 добавляли 0,2 *мл* свежеприготовленного 5%-ного р-ра I в H_2SO_4 (той же конц-ии). Пробы нагревали в течение 15 мин. на кипящей водяной бане. В случае *н*-бутилового С получалась оранжево-коричневая окраска, в присутствии остальных С — вишнево-красная. Улавливание паров С из воздуха производили в 2 поглотительных приборах с 4 *мл* 75%-ного (по объему) р-ра H_2SO_4 при скорости протягивания воздуха 20—25 *л/час*. Стандартные р-ры готовили на 75%-ной H_2SO_4. Установлено, что оптич. плотность р-ров постоянна в течение 3 дней. Окраска шкалы сохранялась в течение 10 дней. Чувствительность метода (в *мг/3 мл*) для *н*-бутилового спирта 2,0 для *н*-амилового С — 2,0 С; от *н*-гексилового до *н*-децилового С—5. Метод специфичен в присутствии метилового и этилового С и их эфиров, эфиры высших С мешают определению. Библ. 11 назв.

Т. Бржевская

9И347. **Исследование токсичности легких фракций буроугольного газового бензина (Щекинский завод), предназначенного для одоризации горючих газов.** Григорьев З. Э., Бабин И. Н., Драбкин А. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива, 1959, вып. 8, 97—105.—Произведена токсикологич. оценка 6 фракций буроугольного газового бензина — одоранта горючих газов (граница кипения I до 65°, II до 65—75°, III 75—85, IV 85—95°, V 95—105°, VI до 105°). В составе I, II и V фракций преобладали непредельные, а в III и IV ароматич. углеводороды; содержание парафиновых и нафтеновых соединений в пределах 14,9—27,6% (оно уменьшалось с повышением т-ры разгонки); содержание S колебалось от 1,7 до 2,8% и было наиболее высоким в I и V фракциях. При статич. ингаляционной затравке белых мышей (72 опыта на 720 мышах при 2-часовой экспозиции установлены наркотич. и летальные конц-ии (в *мг/л*). Минимально смертельные конц-ии — 20—40, абсолютно-наркотич. — 30—50 (по наркотич. эффекту наиболее токсична фракция III, наименее токсичны I и V). В зависимости от конц-ии бензина наркоз наступал через 7—96 мин. Минимально-смертельные конц-ии 40—60 CL_{50} 54—130. CL_{100} для образцов I—IV и VI 60—150, для V не достигнута. Животные погибали через 45—150 мин. По критерию летальности наиболее токсичен образец I, наменее токсичны III, V и VI. Все фракции признаны пригодными для одоризации так как обладают сильным характерным запахом при безводных конц-иях. Рекомендуется предельно допустимая конц-ия паров буроугольного бензина в рабочем помещении 0,3 *мг/л*, в атмосферном воздухе разовая конц-ия $\leqslant$ 5 *мг/м³*, среднесуточная 1—1,5 *мг/м³*).

З. Камальдинова

9И348. **Загрязнение воздуха — его действие, контроль и устранение.** Irwin D. A. Air pollution its effects, control and abatement. «Industr. Wastes», 1960, 5, № 1, 7—9 (англ.).—Рассмотрено вредное действие на организм человека содержащихся в атмосфере промышленных районов загрязнений в виде паров, газов и взвешенных частиц. Указано, что все растворимые в воде газы и пары почти полностью задерживаются влажными поверхностями полости носа, гортани и бронхов. Нерастворимые газы проникают в легкие, но при обычных атмосферных конц-иях не причиняют вреда. Твердые частицы $> 5\ \mu$ также задерживаются в верхних дыхательных путях. Лишь $\sim$15% частиц размером $< 1\ \mu$ проникают в альвеолы. Присутствие во вдыхаемом воздухе аэрозолей усиливает вредное действие газовых компонентов, способствуя проникновению последних в легкие. Считают необходимым разработку диференцированных предельно допустимых конц-ий токсич. в-в в атмосфере для здоровых людей и для лиц, ослабленных возрастом или болезнью при 24-часовой экспозиции.

Ю. Скорецкий

9И349. **Методы расчета концентрации примесей в воздухе промышленных районов.** Клютин С. А. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 1 (13), 35—41.—Обсуждаются и уточняются способы расчета степени загрязненности воздуха промышленных районов путем определения конц-ий примесей воздуха в заранее заданных точках атмосферы. Установлено, что существует сложная зависимость между интенсивностью диффузии примесей, их конц-ией, характером земной поверхности, силой ветра, т-рой воздуха и т. п. Для расчета степени загрязненности воздуха считают возможным применять ф-лу Саттона и Теверовского: $C = AQ/\pi S^2 v x^m \exp(-x_2 + z^2/S_2 x^m)$, где C — конц-ия примесей в заданной точке в *мг/м³*, A — коэф., учитывающий замедление размыва газового потока при настилании его на поверхность земли или при слиянии с другими потоками; Q — кол-во примесей, поступающих в атмосферу в *мг/сек*; S — коэф. интенсивности турбулентной диффузии; v — скорость ветра в *м/сек*; m — коэф. тепловой устойчивости атмосферы; x, y, z — координаты заданной точки. Ф-ла дает результаты, близкие к экспериментальным, если она дополняется ф-лами, учитывающими факторы, характерные для промышленных районов. Приведены ф-лы, графики и диаграммы.

Т. Бржевская

9И350. **Оценка загрязняющих воздух выбросов на отдельном участке контроля загрязнения атмосферы.** Crouse W. R., Johnson H. C., Coons J. D., Yocom J. E. The estimation of air pollution emissions in a regional air pollution control district. «J. Air Pollution Control Assoc.», 1960, 10, № 4, 285—291, 340 (англ.).—Описывается разработка методики и опыт ее осуществления для начального определения и колич. оценки источников загрязнения атмосферы (ЗА) в районе Сан-Францисского залива общей территорией 10 878 *км²*. Метод определения и оценки источников ЗА складывался из: 1) литературного исследования; 2) письменного опроса более 2000 предприятий; 3) отбора проб выбросов из дымовых труб и анализа атмосферного воздуха для получения дополнительных данных; 4) использования консультаций опытных людей и организаций, хорошо осведомленных с аспектами борьбы с ЗА. В результате выявлено, оценено и зарегистрировано 3772 отдельных источника ЗА, в том числе 335 пылевидных ЗА и 3437 газообразных ЗА (2420 органич. и 1017 неорганич.). Приведена форма опросного листа и результаты его критики разными организациями. Дана сводная классификация обнаруженных источников ЗА. Библ. 73 назв.

Ю. Скорецкий

9И351. **Об определении некоторых веществ, загрязняющих воздух в окрестностях нефтеочистительного завода.** Kanitz Stefano. Sul rilevamento di alcuni inquinanti atmosferici nelle adiacenze di una raffineria di petrolio, «Riv. ital. igiene», 1960, 20, № 5-6, 167—184 (итал.; рез. англ.).—Обзор. Рассмотрены операции нефтеочистительного з-да в результате которых загрязняется атмосфера, методы определения кол-ва пыли, SO_2 и H_2S в воздухе. Установлено, что содержание SO_2 в воздухе в окрестностях нефтеочистит. з-да $\leqslant$0,26 ч на млн., H_2S — следы, кол-во осаждающейся пыли не превышает кол-во пыли в воздухе населенных зон некоторых итальянских городов. Библ. 16 назв.

Н. Соловьева

9И352. **Характеристики конструкции и работы скоростных высокоэффективных электрофильтров для очистки воздуха.** White Harry J., Cole William H. Design and performance characteristics of high-velocity, high-efficiency air cleaning precipitators. «J. Air Pollution Control Assoc.», 1960, 10, № 3, 239—245 (англ.).—Сконструирован, изготовлен и экспериментально проверен воздухоочистительный электрофильтр

с разделенными зонами зарядки и осаждения частиц (ЭРЗО), который предназначается для очистки воздуха от масляного тумана с частицами $\geqslant 0{,}7\ \mu$ при эффективности улавливания 99,8%. Скорость потока составляет 10 *м/сек*; максимально допустимая конц-ия озона в очищенном воздухе = 0,1 $см^3/м^3$; максимально допустимая потеря тяги 25 *мм* вод. ст.; предельная длина ЭРЗО = 1830 *мм*. Исходные конструктивные размеры ЭРЗО рассчитывались по ф-лам: $E = 1 - e^{-(Aw/V}$ (1) и $W = E_0 E_p a / 2\pi\eta\gamma C / 30{,}4$ (2), где E — эффективность улавливания частиц тумана; A — поверхность осадительных электродов; W — скорость перемещения частиц в направлении осадительного электрода; V — скорость потока воздуха; E_0 — напряженность поля зарядки; E_p — напряженность поля осаждения; a — радиус частиц; γ — величина заряда частиц по отношению к предельному; η — вязкость воздуха; C — поправка к закону Стокса для частиц, соизмеримых с длиной свободного пути молекул. Напряжение питания ионизатора 38—40 *кв*, при токе 20 *ма*; напряженность поля осадителя 10 *кв/см*. При испытании ЭРЗО рабочие характеристики его близко совпали с расчетными, кроме конц-ии озона, составившей 0,15 $см^3/м^3$ вместо 0,1 $см^3/м^3$. Ю. Скорецкий

9И353. **Текущие усовершенствования детекторов и наборов инструментов для отбора проб воздуха.** Gisclard J. Brennan. Current developments in detectors and test kits for air sampling. «Air Condit., Heat., and Ventilat.», 1960, 57, № 9, 89—92 (англ.).—Приведены фотографии, краткие описания и характеристики девяти недавно выпущенных в США компактных портативных наборов инструментов для обнаружения и анализа в полевых условиях степени загрязненности атмосферного воздуха. Приборы состоят из: а) ручного насоса (аспиратора, резиновой груши, шприца) для отбора пробы воздуха фиксированного объема; б) детектирующего устройства (подготовленных р-ров, пропитанной реагентом бумаги, фильтров, абсорбентов), которое селективно реагирует на различные загрязнители воздуха. Результатом р-ции является окрашивание детектора, а интенсивность окраски или размеры окрашенной области служат мерой конц-ии загрязнителя. В числе описанных приборов переносные анализаторы воздуха на загрязнение SO_2, HF, CO и др. Ю. Скорецкий

9И354. **Определение запыленности атмосферного воздуха.** Часть I. Pociej Jan. Określanie zapylenia powietrza atmosferycznego. Cz. I. «Cement. Wapno. Gips», 1960, 15, № 9, 237—248 (польск.; рез. русск., франц.).—Описываются методики, аппаратура и области применения некоторых из числа известных способов гигиенич. контроля запыленности воздуха, включающего определения: а) числа пылевых частиц в единице объема воздуха; б) дисперсного состава частиц; в) уд. и об. веса пыли; г) минералогич. и хим. состава частиц; д) содержания в пыли свободного кремнезема и др. Ю. Скорецкий

9И355. **О загрязнении воздуха пылью в промышленном районе Катании.** Mirone D., Amedoro G. Ricerche sull'inquinamento pulviscolare dell'aria in un rione industriale di Catania. «Riv. ital. igiene», 1960, 20, № 5-6, 154—166 (итал.; рез. англ.).—Источниками загрязнения воздуха в исследованном р-не являются теплоэлектроцентраль (ТЭЦ) и цементный з-д (ЦЗ). Установлено, что в пробах воздуха, отобранных на высоте 1,4 *м* от поверхности земли на расстоянии 600 *м* от ТЭЦ в 1 *мл* содержалось в среднем 485 частиц пыли, на расстоянии 1 *км* — 123, а в более удаленных пунктах (2—3 *км*) 29—56; с подветренной стороны около ЦЗ в 1 *мл* воздуха 156—408 частиц, с наветренной 46—112. Максим. содержание пыли в воздухе (332—1385 частиц/*мл*) оказалось в подветренной от ТЭЦ населенной зоне, куда дым от одной из топок на буром угле выносился прямо без трубы после прохода через электростатич. фильтр. Н. Соловьева

9И356. **Исследование загрязнения воздуха взвешенной пылью с помощью приборов для автоматического взятия проб.** Kanitz Stefano. Il rilevamento dell'inquinamento atmosferico da pulviscolo sospeso mediante campionatori automatici, «Riv. ital. igiene», 1960, 20, № 1—4, 9—18 (итал.; рез. англ.).—Обзор. Кратко рассмотрены типы приборов для автоматич. и полуавтоматич. взятия проб воздуха, предложенные в период 1918—1958 г. при определении кол-ва взвешенных и осаждающихся частиц пыли; основные факторы, влияющие на точность метода. Библ. 21 назв. Н. Соловьева

9И357. **Новые решения по вопросу очистки от дыма.** Mechin J.-L. Nouvelles solutions à l'épuration des fumées. «PACT», 1960, 14, № 2, 141—143 (франц.).—Кратко рассмотрена история защиты атмосферы городов от загрязнения дымовыми выбросами предприятий (упоминается ряд исследователей и конструкторов). Отмечено, что при содержании в атмосфере 2% CO_2 ритм дыхания ускоряется на 50%, поэтому скорость абсорбции CO гемоглобином крови увеличивается вдвое. Существующая санитарная норма содержания CO в атмосфере, в присутствии CO_2 неприемлема. Указано, что средняя конц-ия CO_2 в атмосфере увеличилась с 0,0295% в 1900 г. до 0,033% в 1950 г. (прирост в масштабе всей атмосферы равен $2 \cdot 10^{11}$, что примерно соответствует сумме сожженного за 50 лет топлива). Перечислены вредные газы в атмосфере: окислы азота, переходящие в бронхах в азотную и азотистую к-ты; H_2S и SO_2, пары альдегидов; соли Pb; трикрезилат; алифатич. и полициклич. углеводороды и др. Вдыхание загрязненного этими газами воздуха вызывает у людей заболевание хронич. бронхитом, глубокую анемию, прогрессивную консеризацию и др. Перечисляются способы анализа аэрозолей атмосферы. Приведены примеры типичных способов предотвращения или уменьшения дымовых выбросов: улучшение процессов сжигания топлива, механич. и электрич. обеспыливание дымовых газов, мокрое пылеулавливание и др. Ю. Скорецкий

9И358. **Крупногабаритная пылевая ловушка.**— King-sized dust trap. «Chem. Process». (USA), 1960, 23, № 9, 111—112 (англ.).—Ловушка для улавливания выделяемой пыли, рассчитанная на объем отсасываемого воздуха ~120000 $м^3/час$, установлена на каждом из двух башенных грейферных кранов высотой ~38 м, выгружающих боксит из судовых трюмов на алюминиевом з-де. Короба ловушек размещены по внутренней периферии проема площадью ~30 $м^2$, служащего для пропуска грейферного ковша в полностью закрытую разгрузочную камеру над бокситным бункером крана. Скорость воздуха в проеме ~70 *м/мин*; отсос производится вентилятором с диам. ротора 1700 *мм* и мощностью привода 100 *л. с.* Запыленный воздух из разгрузочной камеры направляется в два параллельных мокрых центробежных пылеуловителя производительностью по 60000 $м^3/час$ каждый. Пылеуловитель представляет собой неподвижный горизонтальный винтовой газоход (4 витка) внутри грушевидного по сечению корпуса, нижняя часть которого залита водой. Центробежной силой вращающегося воздушного потока взвешенная пыль отбрасывается на стенки газохода, покрытые пленкой воды, создаваемой за счет срыва и уноса капель жидкости при встрече вращающегося потока с поверхностью воды в нижней части корпуса. Удаляемый шлам содержит ~1,4% твердых в-в при расходе воды ~940 *л/мин.* Эффективность пылеулавливания установки ~98%. Ю. Скорецкий

9И359. **Коронирующие электроды и электрофильтры.** Lagarias J. S. Discharge electrodes and electrostatic precipitators. «J. Air Pollution Control Assoc

1960, 10, № 4, 271—274 (англ.).—В электрофильтрах (Э) основная роль принадлежит коронирующим электродам (КЭ). Исследования модельных и промышленных Э показали прямую зависимость эффективности Э от расхода мощности на КЭ и, в частности, от уд. тока коронного разряда на единицу длины КЭ. Описываются опыты с КЭ четырех конфигураций: 1) провода квадратного сечения, 2) провода с размещенными по длине тонкими дисками, 3) колючей проволоки с редко распределенными по длине остриями, 4) колючей проволоки с частыми остриями. Наиболее эффективными оказались КЭ формы (4) и при замене ими обычных КЭ круглого сечения получено увеличение расхода мощности с 74 *втсек/м³* газа до 400 *втсек/м³*, при одновременном повышении эффективности осаждения цементной пыли с 76 до 93%. Аналогичная замена КЭ у электрофильтра на газах мартеновской печи с кислородным дутьем привела к увеличению расхода мощности со 106 до 520 *втсек/м³* и эффективности очистки газа с 60 до > 98%. Ю. Скорецкий

9И360. Рекомендации по установке и обслуживанию конденсаторов с воздушным охлаждением. Wolfe R. A. Tips on installing and maintaining air-cooled condensers. «Refrig. Serv. and Contract.», 1960, 28, № 9, 26—27, 36—37 (англ.).—Важно правильно выбрать место наружной установки конденсаторов воздушного охлаждения (КВО), обеспечивающее беспрепятственное и достаточное поступление воздуха. КВО располагаются так, чтобы вентиляторы протягивали воздух по направлению господствующих ветров. Если наблюдаются сильные ветры и с противоположного господствующему направления,— требуется установка перед КВО отражателей для предотвращения перегрузки вентиляторов по статич. напору, что может полностью прекратить подачу воздуха в конденсатор. При установке параллельно нескольких КВО они размещаются так, чтобы выбрасываемый воздух одного КВО не попадал во входную линию другого. В случае монтажа КВО внутри помещения особое внимание обращается на транспортировку выбрасываемого наружу нагретого воздуха и забор холодного. Если соответствующие воздуховоды не получаются достаточно короткими — предпочтительнее выбирать более высоконапорные центробежные вентиляторы взамен пропеллерных. Ю. Скорецкий

9И361. Распыление воды из труб посредством специальных экономичных форсунок. Drautz E. G. Wasserspritzrohre mit Spezial — Flachstrahldüsen «Wassersparend». «Wochenbl. Papierfabr.», 1960, 88, № 5, 171 (нем.).—Излагаются преимущества применения экономичных гидравлич. форсунок взамен перфорированных труб в дренчерных устройствах при распылении воды в целях промывки сит и др. оборудования и в целях охлаждения. А. Пирумов

9И362. Исследование взрывоопасности горючих смесей, образующихся при синтезе ксантогенатов. Медведева В. С., Розловский А. И., Ройзен И. С. «Хим. пром-сть», 1960, № 4, 330—332.—Некоторые стадии процесса получения ксантогенатов проводятся при давлении меньше атмосферного. В этом случае возможен подсос воздуха и образование взрывоопасных смесей в аппаратуре. Бывают случаи когда воздушные смеси CS_2 (I) с воздухом воспламеняются самопроизвольно при т-ре 100° и конц-ии I порядка сотых и тысячных долей процента. Работа проводилась с целью определения концентрационных пределов поджигания воздушных смесей газообразных продуктов процесса получения ксантогенатов с целью установления границ допустимого взрывоопасного разбавления этих продуктов воздухом при его подсосе. Исследования проводились в стальной сферич. бомбе при общем давлении 1 *ата*. Проведено 3 серии опытов с горючими смесями разного состава. Смеси жидких компонентов кроме I содержали: 1 серия 62% этилового спирта, 2 — 75% *н*-бутилового спирта, 3 — 75% *н*-бутилового спирта и 8% бензола. Конц. I в смеси горючих компонентов и воды изменялась от 0,5 до 3% мол. в каждой серии опытов. Результаты определения критич. условий поджигания показали, что миним. взрывоопасная конц-ия парообразных компонентов в рассматриваемых смесях составляет от 18 до 33%. Примеси I не оказывают значительного влияния на распространение пламени. И. Лекае

9И363. О безопасности применения новых огнегасительных составов. Мантуров Н. «Пожарн. дело», 1960, № 10, 12.—Огнегасительные составы (ОС) «3,5» СЖ-Б, 4НД, изготовленные на основе C_2H_5Br (I) являются наиболее эффективными и наименее токсичными из всех известных газовых ОС. Воспламеняемость паров I незначительна. Зажечь смесь паров I с воздухом удавалось только при наличии мощной электрич. искры. ОС содержат спец. добавки к I, исключающие малейшую возможность образования воспламеняющихся смесей. В состав «3,5» введено 30% по весу CO_2, в состав СЖ-Б добавлено 27% $C_2F_4Br_2$. Возможность отравления персонала при массовых зарядках огнетушителей данными ОС исключена. Т. Черезова

9И364. Взрывы пыли на заводах: исследование воспламеняемости и конструирование нового воспламенителя. Essenhigh R. H. Dust explosions in factories: ignition testing and design of a new inflammator. «Res. Rept. Safety Mines Res. Establ.», 1960, № 188, 21 pp., ill. (англ.).—Рассмотрены основы изучения воспламеняемости пыли, способы определения т-ры воспламенения, масштабов, в которых проводятся исследования и сопоставимость крупно- и мелкомасштабных подобного рода исследований. Новый прибор для изучения воспламеняемости пыли представляет собой изготовленную из термостойкого стекла вертикальную трубку с открытыми концами (диам. 7,6 *см*; высота 66 *см*), состоящую из трех пришлифованных и скрепленных друг с другом отрезков (25,4; 25,4 и 15,2 *см*). Два из них имеют сбоку по одному отверстию диам. 2,5 *см*: один (нижний отрезок) — для ввода воспламеняющей спирали (нихром, диам. 0,2 *см*), другой (средний) — для подсоединения загрузочной трубки, заполняемой предварительно исследуемой пылью и соединенной с источником сжатого воздуха, с помощью которого вдувается облако пыли в пространство над спиралью. В опытах использовалась пробковая пыль (об. в. 0,12 *г/см³*, уд. в. 0,2). При изучении воспламеняемости пыли было исследовано влияние на процесс т-ры воспламенения, обусловленной степенью нагрева спирали, давления диспергирующего пыль воздуха, конц-ии пылевого облака, размеров частиц пыли и пр. В. Синьковский

9И365. «Защитные атмосферы» и генераторы для их получения. Strandell P. O. Skyddsgas och apparatur för skyddsgasframställning. «Jernkontorets ann.», 1960, 144, № 6, 444—478 (шведск.; рез. англ.).—Рассматриваются р-ции взаимодействия между атмосферой печей для термич. обработки металлов (Ме) и поверхностью Ме. Приведены изменения величины свободной энергии для различных Ме в случае окислительно-восстановительных процессов. Приведены парц. давление O_2, а также отношения CO/CO_2 и H_2/H_2O (пары). Обсуждены р-ции обезуглероживания, цементации и образования карбидов Ме. Приводятся методы получения «защитной атмосферы» (ЗА) для печей из различных видов топлив и др. материалов. Описаны: 1) генераторы для приготовления H_2—N_2 смесей с содержанием H_2 от 0,5 до 75% путем крекинга или крекинга и сжигания безводного NH_3, 2) генераторы для получения «экзогаза» путем неполного сгорания углеводородов с воздухом, 3) генераторы для приготовления «эндогаза» каталитическим крекингом углеводородов. Приводятся рекомендации по безопасному проведению операций в печах, где может создаваться

взрывоопасная атмосфера. Рекомендуется выбор ЗА в случае термич. обработки сталей и др. Ме и их сплавов. Из резюме автора

9И366. Проектирование устройств для сжигания горючих смесей, отводимых от варочных котлов для приготовления лаков. Mills John L., Hammond William F., Adrian Robert C. Design of afterburners for varnish cookers. «J. Air Pollution Control Assoc.», 1960, 10, № 2, 161—168 (англ.).—Изготовление лаков включает взаимодействие при повышенной т-ре синтетич. или натуральных смол с быстровысыхающими маслами и летучими р-рителями. Приводится обсуждение различных факторов, которые должны быть учтены при проектировании устройств для сжигания (УС) горючих компонентов, уносимых вытяжной вентиляцией в виде паров, капель и твердых частиц при изготовлении лаков в варочных котлах (К). Рассмотрены особенности работы вентиляционной системы, отводящей эти продукты из К в УС. Отмечено, что для предотвращения распространения пламени от УС к К на отдельных участках воздухопроводов рекомендуется уменьшать их сечение для достижения скорости газа до 24 *м/сек*, превосходящей скорость распространения пламени. Для улавливания твердых частиц и легко конденсирующихся жидкостей на пути от К к УС осуществляется промывка газа водой. Показано, что наиболее полное сгорание всех горючих компонентов смеси достигается при 650°, однако рекомендуется проектировать УС с рабочей т-рой 760°. Для осуществления хорошего смешения в камере сгорания УС очищаемый газ и топливо (природный газ) должны вводиться в нее по касательной при скорости не менее 0,5 *м/сек*. Отмечено, что для полного сгорания горючей смеси при указанных условиях необходимо ее пребывание в камере сгорания в течение ~0,5 сек. Система, состоящая из скруббера и УС, дает полное извлечение жидких частиц. Газообразные примеси извлекаются на 99% и твердые на 94%.
В. Сиськовский

9И367. Усовершенствования контейнеров для транспортировки радиоактивных материалов. Peuchmaur Alphonse. Perfectionnements aux récipients destinés à transporter des corps radio-actifs. [Soc. Indatom]. Франц. пат. 1226659, 15.07.60.—Предложена конструкция контейнеров (К) для транспортировки радиоактивных в-в (РВ). РВ, находящиеся в цилиндрич. оболочке из легкого металла, помещают в К, состоящий из бокового ограждения, имеющего в верхней части внутренний фланец, съемного днища и крышки, общей для оболочки и ограждения. Боковое ограждение, крышка и днище К изготовлены из свинца; К заключен в бетонный блок. Верхний внутренний фланец К имеет два ряда отверстий для болтов и для фиксирующих пальцев, необходимых для закрепления общей с оболочкой крышки. Ниже бокового ограждения расположен колодец дезактивации, где хранятся в оболочке РВ. На крышке имеется петля для крюка, служащего для перемещения оболочки с РВ из колодца дезактивации в К и для транспортировки К с РВ после установки съемного дна и закрепления общей крышки.
В. Толстогузов

9И368. Усовершенствование сепарации твердых частиц из воздуха или других газов. Cruise Ambrose John. Improvements in and relating to the separation of particulate matter from air or other gases. [United Gas Industries Ltd]. Австрал. пат. 222334, 2.07.59.—Предложены метод и аппарат для извлечения из воздуха или другого газа взвешенных частиц аэрозолей с пределами размеров, соответствующими фракциям, проникающим в легкие людей при вдыхании, т. е. 0,5—10 μ. Метод сепарации частиц аэрозоля состоит в принудительном движении пробы воздуха вдоль канализованного пути определенного сечения с такой выбранной скоростью, чтобы взвешенные частицы заданных размеров выпадали гравитационно из потока воздуха соответственно своим максим. скоростям витания и осаждались на ограниченном участке пути в соответствии с величиной своей массы.
Ю. Скорецкий

9И369. Усовершенствование аппаратуры для измерения концентрации компонентов в газовой смеси. Cummings William George, Redfearn Marion Winifred. Improvements in or relating to apparatus for measuring the concentration of a component of a gaseous mixture. [Central Electricity Generating Board]. Англ. пат. 837477, 15.06.60.—Для измерения конц-ии SO_2 (I) в воздухе применяется абсорбционная аппаратура (А), при прохождении через которую I взаимодействует с реагентом. В качестве последнего используется или H_2O_2, причем содержание образовавшейся H_2SO_4 определяется кондуктометрически, или же йод-крахмальный р-р, изменение окраски которого определяется с помощью фотоэлемента. Предложена А новой конструкции. А применяется в кондуктометрич. приборах, причем в последнем случае А заключаются в термостат. Произ-во новой А значительно проще, чем ранее применявшейся.
М. Бабина

См. также: Токсичность Hg в промышленных условиях. Обзор 9С1590; аллиламинов 9С1607; пестицидов 9Л509; силиконо-политетрафторэтиленового покрытия 9П260; ароматического в-ва «кумарина» 9С1606. Отравление инсектицидами 9С1598; тетрахлорметаном 9С1599; этилмалеинимидом 9С1602; биохимия отравления метиловым спиртом 9С1595. Профессиональные заболевания в Калифорнии, вызванные пестицидами и удобрениями 9Л150. Исследование способностей ацетилглюкозамина ослаблять действие ядов 9С1611. Работа с радиоактивными в-вами и их хранение 9К24. Удаление радиоактивных отходов. Оценка радиоактивности и ее опасности 9И292. Безопасное удаление радиоактивных отходов 9И291. Термическая обработка орлона для придания огнестойкости 9П570

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ
V

Рефераты 9К1—9К425 | № 9 | 10 мая 1961 г.

К. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редактор *В. Д. Матвеев*

9К1. **Использование петрографии при обогащении урановых руд.** Rao G. V. U., Rao Y. V. N., Pappu R. S. Importance of microscopic petrography in the beneficiation of uraniferous ore. «J. Mines, Metals and Fuels», 1960, 8, № 7, 137—141 (англ.).—Рассмотрено распространение U-содержащих минералов в Индии, их свойства (коэф. отражения, твердсть) состав и поведение при обработке. Приведена связь между структурой U-содержащих минералов, текстурой и минералогич. составом. Рассмотрены способы выделения и обогащения минералов и влияние пустой породы. Описано применение толстослойных эмульсий для определения радиоактивности руды и пустой породы и минералогич. исследования материала на каждой стадии переработки. Библ. 12 назв. А. Арменян

9К2. **Флотация урансодержащего гранита из Салема, шт. Мадрас (Индия).** Parameshwara Rao B. V., Majumdar K. K. Studies in flotation of uraniferous granite from Salem, Madras State. «J. Mines, Metals and Fuels», 1960, 8, № 7, 57—58, 62 (англ.).—Гранит состава (в %): SiO_2 67,22, CaO 1,76 и U_3O_8 0,067 подвергали мокрому помолу до размера частиц —10 меш в шаровой мельнице; 33%-ную пульпу флотировали порциями по 500 *г* в лабор. ячейке емк. 3,2 *л* при pH 7,3—8,3 с добавками олеиновой к-ты, нефтяных сульфокислот, смеси олеиновой и линолевой к-т, ацетата додециламина и т. п. Максим. извлечение U_3O_8 (87%) получено при флотации в присутствии смеси олеиновой к-ты и нефтяных сульфокислот, а также одной олеиновой к-ты (84% U_3O_8) при pH 8,3. Из хвостов, содержавших 0,01% U_3O_8, извлекается до 60% урана (при 90% общего извлечения U из руды). Библ. 5 назв. А. Арменян

9К3. **Приготовление растворов очищенного уранилнитрата переработкой уранового концентрата и отходов производства урана на з-де в Спрингфилде.** Page H., Shortis L. P., Dukes J. A. The processing of uranium ore concentrates and recycle residues to purified uranyl nitrate solution at Springfields. «Trans. Inst. Chem. Engrs» 1960, 38, № 4, 184—196. Discuss., 208—215 (англ.).—Описана установка для получения чистого $UO_2(NO_3)_2$ из концентратов, содержащих U 46—85%, поступающих из Южной Африки, Канады, Австралии, Конго и т. д., и отходов производства U (MgF_2 с 2,4% U из процесса восстановления UF_6). Концентраты обрабатывают при 95° HNO_3, составленной из свежей 60%-ной к-ры, регенерированной 48%-ной разб. к-ты и промывных вод, затем р-р охлаждают до 30° и дважды фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах через слой инфузорной земли (толщина 60—10 *мм*). U-содержащие отходы травят HNO_3, сушат и измельчают, затем растворяют в HNO_3 и р-р фильтруют на вакуум-фильтрах с полотном из терилена. Очистку $UO_2(NO_3)_2$ производят многократной экстракцией 20%-ным р-ром трибутилфосфата в керосине (без запаха). Очищ. $UO_2(NO_3)_2$, содержащий *U* ~100 *г/л*, перемешивают и хранят в 17 танках. Установка непрерывно перерабатывает урановый концентрат и позволяет вести централизованный контроль произ-ва. Описаны научно-исследовательские работы, выполненные на установке. Библ. 5 назв. А. Арменян

9К4. **Концентрирование урана из разбавленных растворов. I. Адсорбция урана осадком гидроокиси железа. II. Адсорбция урана осадком гидроокиси алюминия.** Кадзитани К. «Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya», 1960, 9, № 7, 338—340; № 8, 387—389 (японск.; рез. англ.).—При адсорбции U из естественных вод и водн. р-ров, полученных при обработке глинистых руд, на осадке $Fe(OH)_3$ при начальных конц-иях U [в виде $UO_2(NO_3)_2$] 2,5 *мг/л* и Fe [в виде $Fe_2(SO_4)_3$] 200 *мг/л* и при pH 6—7, остаточная конц-ия U в р-ре не превышает 10^{-2} *мг/л*. Из р-ра с pH 5,5—7 и конц-ией U 2,5—10 *мг/л* и Al 60—200 *мг/л* при осаждении $Al(OH)_3$ вместе с осадком выделяется 99% U. При понижении конц-ии U до $5 \cdot 10^{-2}$ *мг/л* в р-ре оставалось до 20% U. Из резюме автора

9К5. **Исследование экстракции урана из растворов, полученных при сернокислотном выщелачивании урановых руд.** Dobrowolski Juliusz. Badania nad ekstrakcją uranu z roztworów potrawiennych rud uranowych. «Nukleonika», 1960, 5, № 9, 583—584 (польск.).—Исследованы экстракционные свойства р-ров вторичных и третичных аминов по отношению к урану. Из р-ра U в H_2SO_4, содержащего ⩽350 *мг/л* V^{5+}, экстрагировали уран 0,1 *М* р-ром *н*-додецинилтриалкилметиламина в уайт-спирите. Установлено, что V^{5+} и U^{6+} при воздействии света вызывают частичное окисление аминов, благодаря чему снижается экстракционная способность последних. В. Левинсон

9К6. **Получение четырехфтористого урана в псевдоожиженном слое на з-де в Спрингфилде.** Hawthorn E., Shortis L.-P., Lloyd J. E. The fluidised solids dryway process for the production of uranium tetrafluoride at Springfields. «Trans. Instn Chem. Engrs», 1960, 38, № 4, 197—207. Discuss., 208—215 (англ.).—Исследована возможность одностадийной прямой термич.

денитрации очищ. $UO_2(NO_3)_2$, минуя промежуточную стадию получения диураната аммония. Описана денитрационная установка с псевдоожиженным слоем в реакторе диам. 22,5 и высотой 900 *мм*. Р-р $UO_2(NO_3)_2$ распыляют через форсунки в слой псевдоожиженной фазы. Описаны: схема установки, детали и проектные данные. Приведена дискуссия. А. Арменян

9К7. Ядерное горючее из двуокиси урана. Placek Chester. Uranium dioxide nuclear fuel. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 6, 458—464 (англ.).—Р-р NH_3 обрабатывают парами UF_6, получающимися при нагревании блочков UF_6, обогащенных U^{235}. Осадок $(NH_4)_2U_2O_7$ отфильтровывают; фильтрат возвращают в реакционный сосуд. Далее осадок сушат при $\sim 180°$ и прокаливают 5—6 час. при 800°. Образовавшуюся U_3O_8 обрабатывают при этой же т-ре H_2. Полученный UO_2 охлаждают в атмосфере N_2 и измельчают. Порошок UO_2 нагревают до 1600° и вновь измельчают до размера частиц 40—80 μ. Полученный порошок UO_2 смешивают со связующим в-вом, напр. карбоксиметилцеллюлозой или камфарной смолой, и со смазывающим в-вом, напр. парафином или гидрогенизированными жирами. Смесь сушат при 100° и затем прессуют в формах при давл. $\geqslant 7500$ (15000) *кг/см²*. Для удаления органич. в-в полученные гранулы прокаливают при 800°. Затем их помещают в небольшие молибденовые тигли, засыпают сверху порошком Al_2O_3 и прокаливают 4 часа при 1450—1750°. Далее гранулы охлаждают и шлифуют. Диаметр неотшлифованных гранул 0,05—0,075 *мм*. Рассмотрены техника безопасности при изготовлении ядерного горючего на з-де в Mallinckrodt. Библ. 2 назв. В. Храмченков

9К8. Хемоядерный реактор. Crean L. E., Mims L. S., Martin J. J. Chemonuclear reactor. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 10, 72—76 (англ.).—При реконструкции активной зоны стандартного ядерного реактора типа OMR (с органич. замедлителем) тепловой мощностью 1 *Мвт* последний можно использовать как источник ионизирующего излучения для хим. р-ций. В качестве теплоносителя (и замедлителя) используют дифенил или смесь полифенилов. Поток реагирующих в-в направляют сверху вниз через центральную трубу и вокруг наружной трубы каждой топливной ячейки. Полезное использование мощности радиации — 3,4%. Стоимость энергии ионизирующего излучения ниже стоимости, получаемой при использовании других известных источников. Реактор не предназначен для какого-либо специфичного процесса и позволяет в широких пределах варьировать т-ру, давление и прочие технологич. параметры процесса. Процессы, которые в первую очередь могут быть осуществлены на таком реакторе: полимеризация этилена, получение фенола из бензола и воды, получение этиленгликоля из метанола. И. Магидсон

9К9. Использование диамиламилфосфоната в качестве экстрагента урана вместо трибутилфосфата. Chazal L. E. Marc de, Lister A. R. The use of di-amyl amylphosphonate (DAAP) as an alternative extractant to TBP. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, NM 698, 2 pp., ill (англ.).—Приведены таблицы сравнения коэф. экстракции K_{pu} для 20%-ного р-ра диамиламилфосфоната (ДААФ) и 20%-ного р-ра трибутилфосфата (ТБФ) из 1 н. р-ров по HNO_3, полученных в 1-й стадии выделения Pu на з-де в Уиндскейле, в смеси с добавками р-ра природного урана. Применение ДААФ менее желательно ввиду адсорбции γ-активных в-в, загрязняющих продукт, несмотря на то, что K_{pu} для ДААФ выше чем у ТБФ (напр., при содержании урана в водн. фазе $\sim 20\%$ и в органич. фазе $\sim 40—50\%$ K_{pu} для ДААФ равен 0,71, а для ТБФ — 0,35). Библ. 5 назв. А. Арменян

9К10. Установление критических размеров для тяжеловодных растворов фторида уранила (H. A. Z. E. L.). Часть 4. Извлечение [ядерного] горючего. Hornby J., Walmsley D., Wall G. P., Talbot E. A. Critical assemblies of aqueous uranyl fluoride solutions H.A.Z.E.L. Part 4: fuel recovery. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, NR 3101, II, 10 pp., ill. (англ.).—Разработан метод извлечения UO_2F_2 (обогащенного U^{235}) и D_2O из р-ра UO_2F_2 в D_2O, применявшегося для исследования условий критичности на Харуэллском реакторе HAZEL. Для разделения выбран метод периодич. дистилляции. Отгонку производили в кубе (из нержавеющей стали), состоящем из нижней и верхней секций. Нижняя секция представляла собой цилиндрич. резервуар диам. 100 *мм* с паровой рубашкой. Емкость нижней секции 3,6 *л*. Верхняя секция, снабженная сеткой из нержавеющей стали, выполняла функцию брызгоуловителя. Пары из верхней секции куба поступали в дистилляционную колонку из нержавеющей стали диам. 45 и высотой 1200 *мм*, заполненную проволочной сеткой из нержавеющей стали. Скорость дистилляции составляла ~ 5 *л/час*. UO_2F_2, собиравшийся в нижней секции куба, подвергали дополнительной сушке в токе воздуха при т-ре 160°. На установке получено 736 *л* D_2O и 2,35 *кг* UO_2F_2 в пересчете на содержащийся в нем U^{235}. Извлечение D_2O $\sim 99,7\%$; UO_2F_2 99,9%. Были испытаны также методы ионного обмена и др., не давшие положительных результатов. Библ. 7 назв. Часть 3 см. РЖХим, 1960, № 22, 87669. И. Магидсон

9К11. Плутоний. 2. Применение. Rydberg Jan. Plutonium. 2. Användning. «Svensk kem. tidskr.», 1960, 72, № 5, 381—396 (шведск.; рез. англ.).—Обзор. Изготовление и свойства Pu-топливных элементов. Приведено сравнение ядерных свойств изотопов Pu с ядерными свойствами других ядерных делящихся материалов с точки зрения практич. использования Pu в тепловых реакторах, бридер-реакторах и для ядерных взрывов. Рассмотрена вредность работы с Pu (излучение, допустимые дозы, загрязнения), а также техника безопасности при обращении с Pu. Сообщение 1 см. РЖХим, 1961, 3К15. Библ. 45 назв. Из резюме автора

9К12. Расчет и практическое применение установок для выделения радиоактивных веществ из жидких отходов Токайского ядерного института. Мацуда Тосихико, Нисидой Муцу. «Суйдо кёкай дзасси, J. Waterworks and Sewer. Assoc.», 1960, № 308, 22—32 (японск.).—Описаны методы удаления и поглощения радиоактивных изотопов (Ce—Ba^{137}, Sr^{89}, Cd^{139}, Zr—Nb^{95}, P^{32}, J^{131}, Ce^{144}, Y^{91}, Zn^{65}, Zr^{95} и др.) методом ионного обмена, соосаждением и другими способами, а также дан расчет технологич. процесса и аппаратура. М. Г.

9К13. Получение радиоактивных индикаторов отделением дочерних изотопов от материнских. Mayer William J., Anderson Robert L. Make your own tracers by radioactive parent — daughter separations. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 12, 993—994 (англ.).—Короткоживущий In^{113m} отделяют от долгоживущего исходного Sn^{113}, адсорбируя последний на анионите Дауэкс I. и периодически вымывая образующийся In^{113m} 1 *M* HCl. In^{113m} также получают экстракцией при pH 3,5 исходного Sn^{113} 0,25 *M* р-ром теноилтрифторацетона в бензине. Библ. 6 назв. А. Арменян

9К14. Химические проблемы ядерной технологии. Roger P. Les besoins chimiques de la technologie nucléaire. «Inform. scient», 1960, 15, № 4, 106—110 (франц.).—Обзор. Отражатели и замедлители нейтронов (тяжелая вода, бериллий, графит), их свойства и способы получения. А. Арменян

9К15. Производство тяжелой воды в Швеции. Ericksson Bengt J. Heavy water production in Sweden. «Nucl. Engng» (Engl.), 1960, 5, № 52, 409—412 (англ.).—Описан принцип получения тяжелой воды по методу двухтемпературного обмена H_2O — H_2S и приведены проектные данные установки для произ-ва 40 *т* D_2O (99,7%-ной чистоты) в год. Установка состоит из двух агрегатов мощностью по 20 *т* D_2O в год. Начальное обогащение производят на двухступенчатом каскаде, на первой ступени которого получается 0,21%

D_2O, на второй — 12% D_2O. Т-ра холодных колонн 32°, горячих 130°, диам. колонн первой ступени 3,8 *м*, второй ступени 1,1 *м*, высота 50 *м*. Давление в системе 23 *атм*. Время приближения к равновесию 12 дней. Степень извлечения дейтерия 17%. Дальнейшее концентрирование до 50% D_2O осуществляют также методом двухтемпературного обмена $H_2O - H_2S$ и конечное концентрирование до 99,7% D_2O методом вакуумной ректификации. Приведена экономика строительства и технологич. процесса. К. Сакодынский

9К16. **Способы получения тяжелой воды во Франции и ее использование.** Paulsen F. R. Heavy water French research and processing. «Nucl. Energy», 1960, Oct, 471—473 (англ.).—Рассмотрено применение тяжелой воды в качестве замедлителя в ядерных реакторах и как топлива в будущих термоядерных реакторах. Особое внимание уделено явлениям радиолиза воды в реакторах под действием потока нейтронов и γ-лучей. Для произ-ва тяжелой воды разработан метод двухтемпературного изотопного обмена между H_2O и H_2S. Отмечено, что в будущем большое значение будет иметь более выгодный с термодинамич. точки зрения метод двухтемпературного изотопного обмена с использованием NH_3 вместо H_2S. К. Сакодынский

9К17. **Производство тяжелой воды на полузаводской установке в Тулузе.** Akar Philippe. La production de l'eau lourde dans l'usine pilote de Toulouse. «Nature» (France), 1960, № 3301, 196—199 (франц.).—Установка для получения D_2O ректификацией жидкого водорода сооружена на базе произ-ва синтетич. NH_3. Получение основано на том, что H_2 сжижается при −252,8°, а HD при −251,1°. Из газа для синтеза NH_3 выделяют водород сжижением, освобождают от примесей (кроме He), кипящих при т-рах выше −250°, и обогащают в ректификационных колонках I и II ступени соответственно до 1 и ~100% HD. Водород, обедненный D_2, направляют на синтез NH_3, а HD каталитически расщепляют с образованием смеси H_2, D_2 и HD. Скопившийся на дне колонны 99,9%-ный D_2 окисляют до D_2O. Площадь установки 30 × 25 *м*, высота 10 *м*. Приведена схема технологич. процесса. А. Арменян

9К18. **Полузаводская установка для получения тяжелой воды дистилляцией [водорода].** Stouls L. L'usine pilote de Distillation. «Bull. inform. scient. et techn. Commiccar. énergie atom.», 1960, № 40, 4—10 (франц.).—Описана конструкция установки в Тулузе для получения D_2O дистилляцией жидкого водорода. Производительность установки ~2 *т/год*, потребление газа для синтеза NH_3 ~4000 *м³/час*. Приведена аппаратура, материалы, контроль произ-ва, техника безопасности и подробная схема произ-ва D_2O и очистки водорода. А. Арменян

9К19. **Производство тяжелой воды.** Favre Jean. Production d'eau lourde. «Energie nucl.», 1960, 2, № 2, 108 (франц.).—Описана полузаводская установка в Тулузе. А. Арменян

9К20. **Низкотемпературная установка для получения тяжелой воды.** Hänny Jost. Eine Tieftemperaturanlage zur Gewinnung von schwerem Wasser. «Kälte», 1960, 13, № 10, 541—546 (нем.).—См. РЖХим, 1960, № 24, 97044.

9К21. **Бинарная смесь H_2/HD.** Karwat H. U. Das binäre Gemisch H_2/HD. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, 32, № 9, 605—610 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассмотрены методы определения летучести бинарных смесей. Описана конструкция криостата для работы в области т-р жидкого водорода; приведены схема дозировки проб газа и методика проведения опытов по определению давления паров H_2/HD. Анализ изотопного состава газовой и жидкой фаз производили по теплопроводности, методом газовой адсорбционной хроматографии и на масс-спектрометре. Рассчитаны значения коэф. активности в интервале конц-ий HD 0,082—61%. Библ. 16 назв. К. Сакодынский

9К22. **Неметаллические материалы для строительства реакторов.** Reinhart F. Nichtmetallische Werkstoffe für den Bau von Reaktoren. «Glas — Email — Keramo — Techn.», 1960, 11, № 9, 319—324 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор. Произ-во графита для замедлителей и топливных элементов ядерных реакторов. Материалы для защиты от радиоактивных излучений (барит, магнезит, соединения бора и т. п.). Л. Херсонская

9К23. **Исследование процесса экстракции редкоземельных элементов органическими растворителями. I. Экстракция трибутилфосфатом.** Ниси Томото, Фудзивара Итиро, Фудзии Ясудзи. «Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ.», 1959, 16, 39—40 (японск.).—Изучен процесс извлечения соединений (ред.-зем. элементов $Y(NO_3)_3$ и $La(NO_3)_3$ методом бумажной хроматографии из азотнокислых р-ров (в присутствии нитратов NH_4, K или Na) при помощи р-ра трибутилфосфата в керосине, насыщ. HNO_3. М. Гусев

9К24. **Работа с радиоактивными веществами и их хранение.** Savouyaud J. Manipulation et manutention des substances radioactives. «Bull. inform. scient. et techn. Commissar. énergie atom.», 1960, № 43, 24—31 (франц.).—Обзор. Контейнеры для хранения радиоактивных в-в. Конструкции камер для работы с радиоактивными в-вами, конструкционные и защитные материалы и средства, дистанционные манипуляторы. Камеры для облучения материалов и животных. Контейнеры для транспортировки радиоактивных жидкостей (~500 000 *кюри*). А. Арменян

9К25. **Гамма-лучи, излучаемые тяжелой водой.** Blanc A., Julliot C., Lansiart A. Rayonnements gamma émis par l'eau lourde. «Bull. inform. scient. et techn. Commissar. énergie atom.», 1960, № 40, 61—73 (франц.).—Тяжелая вода, используемая в ядерных реакторах, становится активной при облучении нейтронами самой воды и содержащихся в ней загрязнений. Измерена активность тяжелой воды из 2 реакторов EL-2 (работающего уже несколько лет) и EL-3 (исходная тяжелая вода во время пуска этого реактора была особенно чиста). Измерения проводили γ-спектрографом. Приведены данные по радиоактивности примесей, находящихся в тяжелой воде действующего реактора, данные по нормальной активности и активности ненормальной, вызванной присутствием в тяжелой воде продуктов распада вследствие повреждения оболочки топливного элемента, а также эксперим. и теоретич. данные о присутствии в тяжелой воде реактора EL-3 F^{17}. В. Толстогузов

9К26. **Абразивная очистка трубчатого теплообменника.** Battistella R. F., Powell J. L., Yeakey R. A., Bernstein S. Abrasive cleaning of shell and tube heat exchangers. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 12, A58—A61 (англ.).—Мягкую накипь с внутренней поверхности медного трубчатого теплообменника, применяющегося при диффузионном разделении изотопов U, очищают многократной циркуляцией 20%-ной суспензии песка с размером частиц 40—160 меш в воде при скорости движения потока > 3 *м/сек*. А. Арменян

9К27. **Обогащение урановых руд.** Bachelet Maurice-Pierre, Cheylan Etienne. Traitement des minerais d'uranium. [Etat Français représenté par le Ministre de la Défense Nationale (Direction du Service des Poudres), Maurice — Pierre Bachelet]. Франц. пат. 73001, 22.09.60.—Урановую руду обрабатывают $NaHCO_3$ и осаждают U, нейтрализуя р-р серной, соляной или азотной к-той до pH 3, энергично продувая массу при этом воздухом, и доводят pH до 10 прибавлением Na_2CO_3. Из бедных руд U осаждают Na_2CO_3, полученной электролитически в самом р-ре при напряжении электролиза ~5—6 *в*. Из очень бедных руд U извлекают, про-

пуская р-р, содержащий U ~0,01 *г/л*, через ионообменную смолу и выливают из последней U 0,1 н. HNO_3.
А. Арменян

9К28. **Разложение щелочью руд, содержащих уран и торий.** Токуно Сюку, Кацумата Сигэру, Токумото Акитоси. [Асахи дэнка котё кабусики кайся]. Японск. пат. 1103, 25.02.60.—Измельченную U- или Th-руду обрабатывают р-ром щелочи при нагревании и атмосферном давлении. Испаряющуюся в процессе воду конденсируют и частично возвращают в процесс, обработку производят до получения в реакционной массе соотношения Ж : Т ⩽1. Пример. 1 *кг* порошка монацита с размером частиц < 300 меш обрабатывают при 140° (±5°) и атмосферном давлении 2,2 *л* 47%-ного р-ра NaOH; при этом испаряется за 90 мин. ~70% воды, содержавшейся первоначально в массе. Далее выделяющиеся пары воды конденсируют и возвращают воду обратно в реактор. Через 3 часа после начала процесса получают продукт, имеющий отношение Ж : Т = 0,5 с коэф. разложения руды 96,4%. В. З.

9К29. **Ионообменное извлечение [урана из пульп].** North Alan Arthur, Beaumont John Henry, Wells Ronald Arthur. Improvements in or relating to ion-exchange processes. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 836155, 1.06.60.—При ионообменном извлечении металлов, напр. урана, по типу «смола в пульпе» смолу применяют в виде листов, расположенных вертикально в ионообменной ячейке. Твердые частицы пульпы поддерживают во взвешенном состоянии путем аэрации током воздуха. Пульпу подают и отбирают из ячейки непрерывно. Частицы ионообменной смолы формуют в листы с помощью термопластичной смолы, напр. полиэтилена. При извлечении U из руд используют серию ионообменных ячеек с листовой смолой.
Л. Херсонская

9К30. **Очистка отходов урана.** Flint Oliver. Improvements in or relating to the cleaning of uranium waste. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 836570, 9.06.60.—Мелкие урановые опилки, стружки и другие отходы металлообработки прессуют на холоду при давл. ~28 *кг/см²*; компактные заготовки измельчают и обрабатывают при т-ре кипения водн. р-ром дикарбоновой к-ты (щавелевой, малоновой, янтарной или яблочной) и ее солей с Fe^{3+}. К р-ру добавляют поверхностноактивный агент, предпочтительно неионного характера, и эмульгатор. Перед обработкой урана его обезжиривают. Пример. Урановые стружки прессуют при давл. ~28 *кг/см²*, заготовки измельчают и в корзинах из нержавеющей стали погружают на период 30 сек.— 2 мин. в нагретый до 90—100° р-р, содержащий 1 вес.% $H_2C_2O_4$, 5 вес.% $Fe_2(C_2O_4)_3$ и по 0,1 вес.% поверхностноактивного в-ва и эмульгатора. Корзины с U, очищенным от поверхностных пленок, затем быстро переносят в холодную воду и металл сушат в центрифуге.
Л. Херсонская

9К31. **Выделение тория и редких земель из металлургических шламов.** Flynn James P. Recovery of thorium and rare earths from metallurgical sludges. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2932555, 12.04.60.—Для выделения Th и редких земель из шламов, образующихся при получении Mg-сплавов, легированных этими элементами и содержащих MgF_2, выщелачивают шлам водой для удаления растворимых солей, полученную пульпу фильтруют и твердый продукт прокаливают при 600—800°, затем добавляют к нему MgF_2 и окислы легирующего элемента (последнего берут в некотором избытке от стехиометрич. кол-ва по р-ции перевода окислов во фториды). Эту смесь выщелачивают разб. минер. к-той (HNO_3, HCl или HBr) при повышенной т-ре, далее осадок отделяют от жидкости и промывают его водой, сушат при т-ре > 100° (200—250°), прокаливают, обрабатывают избытком HF (к-та) для перевода оставшихся окислов во фториды, и из образовавшегося р-ра осаждают чистые фториды редких земель или Th. В кислый р-р, полученный после выщелачивания минер. к-той смеси окислов и фторидов, добавляют оксалат, выделяют осадок оксалатов, прокаливают последний и затем возвращают полученный окисел в цикл. Приведены примеры.
В. Матвеев

9К32. **Изготовление топливных элементов из стекла для ядерных реакторов.**— Produits vitreux et leur application aux réacteurs nucléaires. [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1220086, 23.05.60.—Топливные элементы изготовляют в виде шариков диам. 0,04—0,4 *мм* (0,08—0,1 *мм*) из стекла или стеклокерамики, полученной низкотемпературной кристаллизацией стекла в присутствии Pt, Au или Ag. Оптимальный состав шариков в (%): SiO_2 30, TiO_2 7, ZrO_2 7, CaO 12, ZnO 8,5, MgO 3, BeO 2,5, UO_2 30. Поверхность шариков покрывают защитным слоем нерастворимого силиката, выдерживая их 100—150 час. при 100° в р-ре $MgCl_2$ с конц-ией 100 *г/л*. Гидролиз стекла уменьшают добавлением в воду реактора ~170 *мг/л* геля SiO_2 и ~50 *мг/л* гидроокиси или слабо гидролизуемой соли Mg или Be.
А. Арменян

9К33. **Конструкция активной зоны реактора.** Mahlmeister James E., Peck William S., Haberer William V., Williams Ardell C. Nuclear reactor core design. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2929768, 22.03.60.—Активная зона реактора с графитовым замедлителем и теплоносителем — металлич. Na представляет собой набор вертикально расположенных графитовых блоков шестиугольного сечения. Каждый блок заключен в металлич. оболочку (нержавеющая сталь, инконель, Ti или Zr), устойчивую в среде жидкого Na и имеющую относительно низкое сечение поглощения тепловых нейтронов. На каждой из сторон графитового блока (или в его углах) и соответственно в металлич. оболочке выполнены продольные вырезы. Вырезы на сторонах двух соприкасающихся блоков (или вырезы в углах трех соприкасающихся этими углами блоков) образуют рабочие каналы, в которых расположены трубы для топливных элементов. Топливные элементы представляют собой наборы стержней из U, обогащенного U^{235}. Блоки-замедлители в нижней своей части снабжены металлич. плитами, образующими основание рабочих каналов. В верхней части каждый блок заканчивается головкой в форме гексагональной пирамиды. Головки имеют вырезы, совпадающие с вырезами на сторонах (углах) блоков. Головка снабжена адсорбером для газов — гранулированным Zr. Приведена конструкция топливных элементов и графитовых блоков.
И. Магидсон

9К34. **Конвекционный реактор.** Hammond R. Philip, King L. D. Percival. Convection reactor. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2929767, 22.03.60.—Гомогенный ядерный реактор представляет собой герметичный котел, разделенный на нижнюю, среднюю и верхнюю секции. Верхняя секция закрыта съемной коллекторной плитой. В средней секции смонтирован теплообменник. В качестве ядерного топлива используют жидкость, заполняющую при рабочих т-ре и давлении нижнюю и среднюю секции и перекрывающую теплообменник. Между зеркалом поверхности топлива и коллекторной плитой расположена область насыщ. паров. Конц-ия делящегося изотопа в р-ре при заполнении им нижней и средней секций должна обеспечивать создание критич. условий. В качестве рабочего р-ра используются 0,3 *М* UO_2 в 17,5 *М* H_3PO_4. Рабочая т-ра ~430°, давл. ⩽ 98 *кг/см²*. Вязкость жидкого топлива достаточно низка для создания внутри реактора при рабочей т-ре конвекционных токов. Конвекционные токи направляются спец. устройством, смонтированным в нижней и средней секциях. Используемое топливо химически и радиолитически устойчи-

во при рабочей т-ре. Реактор имеет выносной резервуар, связанный топливной магистралью с нижней секцией котла. Резервуар снабжен предохранительным клапаном и устройством, поддерживающим в резервуаре давление, равное рабочему давлению в котле. Соответственые изменения давления в котле приводят к изменениям в нем уровня жидкого топлива. Приведена схема коммуникации и питания реактора.

И. Магидсон

9К35. **Выделение урана из облученного ядерного горючего.** Malý Jaromír, Beranová Hana, Veselý Václav, Seidl Karel. Spůsob extrakce uranu z ozářeného jaderného paliva. Чехосл. пат. 92614, 15.11.59.—Из отработанного ядерного горючего U выделяют экстракцией метилциклогексаноном в нейтр. или кислой среде (слабокислой) в присутствии высаливающих агентов, напр. нитратов щел. или щел.-зем. металлов или $Al(NO_3)_3$. Пример. 0,5 *M* р-р облученного U в 1 *M* HNO_3 нейтрализуют NaOH и добавляют $NaNO_3$ для получения конц-ии ионов NO_3^- в р-ре 6 *M*. Затем р-р перемешивают 10 мин. с равным объемом метилциклогексанона; разделяют водн. и органич. фазы и из органич. фазы U реэкстрагируют 0,1 *M* HNO_3. Получен коэф. очистки от $\beta + \gamma$-активных продуктов расщепления при 3-ступенчатой экстракции, равный $7 \cdot 10^3$.

В. Елинек

9К36. **Фторидный способ удаления [продуктов деления] из урана.**—. A fluoride volatility process for the recovery of uranium. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 840311, 6.07.60.—Отработанные урановые блоки растворяют в жидком галогенфториде (ClF_3, BrF, BrF_3, BrF_3 + Br, BrF_5 или JF_5). Затем жидкую фазу, отделенную от нерастворимого остатка, разделяют фракционной дистилляцией. Фракцию, обогащенную UF_6, отделяют. К BrF_3 добавляют SbF_5, NbF_5 в SnF_4. Пример. Кусок (209 *г*) уранового блока (облученный в ядерном реакторе 84 дня и затем выдержанный 70 дней) обрабатывают BrF_3 (806 *г*) при 135° в никелевом реакционном сосуде, который предварительно запассивирован. Через реактор пропускают (барботированием через реакционную смесь) в течение 4 час. F_2 (66 *г*). Полученную смесь разделяют в 1-й колонке; фракции, содержащие UF_6 и BrF_5, собирают. В эту фракцию вводят дополнительное кол-во BrF_5, и полученную смесь разделяют на 2-й колонке. После проведения двух ступеней разделения получен коэф. очистки 10^5 по γ- и 10^4 по β-активности. П. Новиков

9К37. **Удаление продуктов деления из органических растворов.** Moore Raymond H. Fission product removal from organic solutions. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2936318, 10.05.60.—В р-р трибутилфосфата (ТБФ), содержащий продукты деления, добавляют MnO_2 (1,2—4 *г/л* ТБФ), полученную прокаливанием на воздухе при 300—400° $MnCO_3$, одновременно подщелачивают р-р ТБФ добавлением 3—10% Na_2CO_3 или твердого CaO (до конц-ии 3,6—6 *г/л* ТБФ) при нагревании до 50—70°. Адсорбированные на MnO_2 продукты деления удаляют фильтрацией. А. Арменян

9К38. **Использование восстановления плутония для отделения плутония от урана.**—. Procédé de réduction du plutonium et son application à la séparation du plutonium de l'uranium. [Commissariat à l'Energie Atomique]. Франц. пат. 1220061, 23.05.60.—Pu^{4+} из органич. р-ров (в трибутилфосфате), содержащих, напр., $UO_2(NO_3)_2$ 120—130 *г/л* и $Pu(NO_3)_4$ в кол-ве от нескольких *мг* до нескольких *г* на 1 *л* р-ра, восстанавливают до Pu^{3+} водн. р-ром аскорбиновой к-ты в присутствии свободной HNO_3 (6—12 *г/л*) при соотношении между водной и органич. фазами 1 : 5. На 1 моль Pu берут 10 молей аскорбиновой к-ты; при этом в водн. фазу переходит 93—94,5% исходного Pu. Восстановление аскорбиновой к-той не менее эффективно, чем восстановление смесью гидразина с Fe-сульфаматом и лишено недостатков последнего. А. Арменян

9К39. **Приготовление галогенидов и оксигалогенидов плутония.** Davidson Norman R., Katz Joseph J. Method for the preparation of plutonium halides and oxyhalides. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2926068, 23.02.60.—Смесь PuX_3 и PuOX (где: X — F, Cl, Br) получают взаимодействием PuO_2 при 300—1000° с HX в присутствии восстановителя (H_2, NH_4J или NH_4Br). Для получения только PuX_3 образующуюся по р-ции воду удаляют. Пример. Безводн. $PuCl_3$ помещают в кварцевую реакционную трубку, которую после откачивания наполняют водяным паром при давлении, равном давлению насыщенного пара при 0°. Гидратация $PuCl_3$ протекает в течение ночи. Затем реакционную трубку погружают в жидкий азот, откачивают и нагревают за 4 часа до 400°, а затем за 0,5 часа до 520°. После этого реакционную трубку вновь помещают в жидкий азот для конденсации и удаления HCl и H_2O и получают продукт, соддержащий 65% PuOCl и 35% PuO_2. Эту смесь полностью переводят в PuOCl при введении в реакционную трубку HCl (давл. 55 *мм* рт. ст.) и H_2 (95 *мм* рт. ст.) и нагревании ее в течение 3 час. при 675°. П. Новиков

9К40. **Отделение стронция от других продуктов деления.** Glueckauf Eugen. Improvements in or relating to method of separating strontium from other fission products. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 844376, 10.08.60.—К водн. р-ру, содержащему Al и продукты деления, добавляют конц. HNO_3 до получения конц-ии к-ты в р-ре $\geqslant$ 18 *M* и осаждают практически весь Sr в виде $Sr(NO_3)_2$, а для предотвращения осаждения $Al(NO_3)_3$ т-ру р-ра повышают до 50°. Выделившийся осадок $Sr(NO_3)_2$ отделяют от р-ра. Пример. К 11 *M* р-ру по HNO_3, содержащему нитраты металлов (в *г/л*): Rb 0,015, Cs 0,16, Sr 0,040, Ba 0,42, редких земель (Y, La, Ce, Pr и Nd) 0,29, Zr 0,12, Ru 0,046, U 5,0, Al 1,7, Pb 0,06, Fe 1,6, Ni 0,30 и Cr 0,20, а также меченый Sr, прибавляют при 50° удвоенный объем 23 *M* HNO_3; полученный 19 *M* р-р по HNO_3 выдерживают при 50° 12 час., затем отфильтровывают выделившийся осадок, содержащий 97% исходного Sr. П. Новиков

9К41. **Хлорирование цирконийсодержащих материалов.** Forman Herbert B. Process for the chlorination of zirconium — bearing materials. [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2914379, 24.11.59.—Цирконовый песок или Na_2ZrSiO_5, полученный сплавлением циркона с Na_2CO_3 в дуговой печи или угольной печи сопротивления при 1200°, хлорируют 3—5 час. в кварцевой или фарфоровой лодке газообразной смесью Cl_2 с S_2Cl_2, SCl_2 или с элементарной серой. Эту смесь получают пропусканием Cl_2 через расплавленную серу. Возможно производить хлорирование парами S_2Cl_2 или SCl_2, полученными пропусканием азота через жидкие S_2Cl_2 или SCl_2, а также чистым Cl_2; Na_2ZrSiO_5 перед хлорированием обрабатывают разб. H_2SO_4 для удаления Na_2O и образования $ZrSiO_4$. Хлорирование циркона производят при 1000—1200°, Na_2ZrSiO_5 — при 700—900°, $ZrSiO_4$— при 600—900°. $ZrCl_4$ улавливают из отходящих газов в двух конденсаторах при т-ре 150—200° и в низкотемпературном конденсаторе со смесью сухого льда с ацетоном. В качестве побочного продукта получают $SiCl_4$. Приведены схема аппарата и примеры. А. Арменян

9К42. **Получение хлоридов циркония.** Girardot Peter R. Process for preparing zirconium chlorides. [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2931705, 5.04.60.—Для проведения р-ции хлорирования циркониевой руды при более низкой т-ре, чем обычно, смесь тонкоизмельченной (3—300 меш) циркониевой руды, содержащей SiO_2, напр. цирконового песка, и элементарного углерода, содержащую 0,1—10% (0,2—5%) окислов бора, напр. B_2O_3, хлорируют в вертикальном

реакторе при 600—900° хлором или другим хлорирующим агентом, напр. CCl_4. Образующийся газообразный $ZrCl_4$ конденсируют и выделяют в твердом виде.
В. Левинсон

9К43. **Получение формованных блочков из бора.** Best Peter, Thorpe Tom. Production of shaped boron bodies. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 846292, 31.08.60.—Смесь порошков B и Cr, Mn, Fe, Co, Ni или Cu (5—20 вес.%) прессуют при т-ре $\geqslant$1500° и давл. 156 *кг/см²*. Пример. Порошок аморфного бора (размер частиц 5 μ) тщательно перемешивают с порошком Ni (10 вес.%), помещают в графитовую форму, покрытую слоем нитрида B, под давлением 156 *кг/см²* нагревают за 20—30 мин. до 1900° и выдерживают при этой т-ре 10 мин. Затем давление снимают, форму медленно охлаждают в течение 2,5—3 час. и из нее извлекают блочок. Плотность бора в блочке, используемом в ядерном реакторе, равна 100% от теоретической.
П. Новиков

9К44. **Определение содержания дейтерия в водороде.**—Perfectionnements apportés aux moyens de dosage du deuterium dans les composés hydrogènes. [Commissariat à Énergie Atomique]. Франц. пат. 1211625, 17.03.60.—Для определения дейтерия в водороде применяют спец. 60°-масс-спектрометр, предназначенный только для измерения массы 2 (ион H_2^+) и массы 3 (ион HD^+). Приведена схема прибора и вакуумной системы. Предлагаемый метод дает возможность определять содержание дейтерия быстро при точности 0,2 ч. на 1 млн. ч. водорода при содержании дейтерия несколько сот частей на 1 млн. (или точность ~0,1% при более высоких конц-иях дейтерия).
К. Саходынский

9К45. **Защита емкостей для хранения радиоактивных отходов.**— Procédé de protection des piles-piscines et des réservoirs à déchets radioactifs. [Marcel Boutin, Charles Duvivier]. Франц. пат. 1228856, 2.09.60.—Бетонные, каменные и металлич. стены и крышки резервуаров с радиоактивными отходами вместо железных листов покрывают снаружи и изнутри приваренными друг к другу полиэтиленовыми листами, приклеивая их горячей смолой или прибивая гвоздями и покрывая шляпки гвоздей слоем полиэтилена. Листовой полиэтилен также помещают между слоями бетонной защиты. Приведена схема соединений и креплений защитной футеровки.
А. Арменян

См. также: Выделение P^{32} 9Б294. Разделение изотопов B 9Б304—9Б306. Определение урановой смолки в рудах 9Г29. Экстракционное отделение Th от редкоземельных элементов 9Д48. Экстракция U и Pu 9Д49. Отделение U от редкоземельных элементов 9Д57

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ. ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Серная кислота, сера и ее соединения

Редактор *М. Л. Карапетьянц*

9К46. **Новый способ получения элементарной серы из польских руд.** Ciborowski Janusz, Młodziński Bolesław. Nowa metoda produkcji siarki elementarnej z rudy krajowej. «Przem. chem.», 1960, 39, № 10, 608—613 (польск.; рез. русск., англ.).—Рассмотрены термодинамич. условия нового способа получения S из руд, заключающегося в том, что одновременно часть S сгорает в псевдоожиженном слое, а остальная отгоняется. Процесс следует проводить при возможно более низкой т-ре. Из бедной руды (напр., содержащей 20% S) отгонкой можно получить 45—75% S, остальная S сгорает в SO_2. Более богатая руда дает более высокий выход S. При использовании SO_2 для произ-ва H_2SO_4 способ вполне экономичен. Из резюме авторов

9К47. **Обжиг колчедана в псевдоожиженном слое в Венгерской народной республике.** Wittmann Gyula. A fluidizációs piritpörkölés hazai megvalósítása és tapasztalatai. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 8 370—376 (венг.).—Описание пуска двух печей для обжига обогащенного пирита производительностью 25—30 *т/сутки*. Материал из бункера подают в печь через весы и тарельчатый питатель. Опорной перегородкой служит слой огнеупорного бетона со встроенными в него «грибами» для пропускания воздуха. Пуск печи осуществляют с помощью горелок, работающих на соляровом масле. Горячие газы из печи последовательно проходят охладительную трубу, циклон и электрофильтр. Нагрузка печи зависит от скорости воздуха и от величины охлаждающей поверхности змеевика, расположенного в псевдоожиженном слое. При работе с более влажным сырьем (W = 8—10%) необходимо применять питатель с регулируемым числом оборотов. Оптимальная нагрузка опорной перегородки 13—16 *т/м²·день*.
Р. Ковач

9К48. **Использование в паровых котлах отходящего тепла печей для обжига пиритов.** Сигаки М. «Рюсан, J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1960, 13, № 10, 279—283 (японск.)

9К49. **О применении восстановителей для регенерации отработанной серной кислоты.** Витухновская М. С., Белянская Е. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 11, 2427—2434.—Скорость р-ции восстановления SO_3 мала по сравнению со скоростью его термич. расщепления, если восстановитель для SO_3 подается в газовой фазе (CO). SO_2, который в этом случае обнаруживается в выходящих газах, является главным образом продуктом термич. расщепления по р-ции $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$. В соответствии с этим значительные кол-ва SO_2 обнаруживаются лишь при 700—800°, когда равновесие этого процесса сдвинуто в сторону образования SO_2. Р-ции восстановления SO_3 идут гораздо быстрее, и уже при 500° достигается высокая степень восстановления SO_3 в SO_2 (86%) при восстановлении твердым C. При этом основное кол-во SO_3 взаимодействует по р-ции $2SO_3 + C = 2SO_2 + CO_2$. Кривые зависимости переработки SO_3 от т-ры показывают, что роль р-ции $2SO_3 + C = 2SO_2 + CO_2$ с увеличением т-ры растет до определенного предела. Роль р-ции термич. разложения увеличивается с ростом т-ры (особенно резко выше 600°). SO_2 успевает восстановиться до S, если вести процесс восстановления SO_3 на твердом C при 800°.
Из резюме авторов

9К50. **Удаление в электропечи серы из пиритов и сплавов с примесью серы.** Йонэмоти Сигэтаро. [Кансай дэнки сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 3951, 25.05.59.—К руде или ферросплаву добавляют уголь, известь, SiO_2, Al_2O_3, MgO, шихту тщательно перемешивают и в электропечи восстанавливают частично содержащиеся в смеси окислы; восстановленные металлы возгоняют и отделяют от Fe. Пары металлов взаимодействуют с S и вместе с оставшимися окислами отделяются от расплавленного металла в виде легкоплавкого шлака. Пример. К 1220 *кг* руды состава (в %): Fe 68,20, Ni 16,38, S 9,34, C 1,64, Si 0,29 добавляют извести 320 *кг*, плавикового шпата 106 *кг*, коксовой мелочи 105 *кг*; смесь загружают в электропечь сопротивления и плавят. Выход металла после плавления 1000 *кг*; состав (в %): Fe 79,10, Ni 18,98, C 1,50, Si 0,30, P 0,00, S 0,02, расход электроэнергии 1720 *квт-час* на 1000 *кг* металла. Приведена схема печи.
В. Зломанов

9К51. **Утилизация тепла экзотермических реакций.** Michalička Ladislav, Drášký Jiří, Mayer Martin. Způsob využití odpadního tepla exotermických chemických reakcí. Чехосл. пат. 92485, 15.10.59.—В ряде

хим. процессов, сопровождающихся выделением тепла, напр. в произ-ве H_2SO_4, HNO_3, водяного газа, цинковых белил, при газификации твердого топлива, конверсии метана на водород, тепло горячих продуктов р-ции используют для подогрева отдельных реагентов. Подогретые в утилизаторе компоненты перед введением в реактор используют в качестве рабочей среды теплового двигателя. При утилизации тепла в сернокислотном произ-ве для подогрева воздуха используют не только обжиговый газ, но и оставшийся в печи огарок; при контактном способе часть подогретого воздуха из двигателя подают прямо в контактный аппарат. Дана схема процесса. В. Елинек

9К52. **Восстановление гипса или ангидрита серой или сероводородом.** Zádor György, Dávid Sándor, Ceglédi Bala. Eljárás gipsznek vagy anhidritnek elemi kénnel váló redukció útján töténő feldolgozására. [Budapesti Kénsavgyár]. Венг. пат. 146404, 15.03.60.—SO_2 получают при 700—1200° по р-циям $CaSO_4 + 2S = CaS + 2SO_2$; $3CaSO_4 + 4H_2S = 3CaS + 4H_2O + 4SO_2$; $CaS + 3CaSO_4 = 4CaO + 4SO_2$; $CaS + SO_2 = 2CaO + 3S$. При введении соответствующих добавок возможно одновременное получение цементного клинкера. S вводят в реакционное пространство в виде пара, жидкости или твердого в-ва. Т-ру в зоне р-ции поддерживают за счет частичного сжигания серы. Газы содержат 5—30% SO_2. Процесс можно проводить в псевдоожиженном слое, в шахтных и во вращающихся печах. Горячие газы могут использоваться в регенераторе. Дана схема. Р. Ковач

9К53. **Обработка раствора серной кислоты, отработанного в процессе извлечения окиси титана из шлаков с высоким содержанием титана или из титановых руд.** Кубо Тэрунтиро. [Тиёда како кэнсэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 4469, 30.05.59.—Шлак или руду обрабатывают H_2SO_4, получая $TiOSO_4$, который подвергают гидролизу, затем отделяют и промывают осадок TiO_2, а отработанный р-р H_2SO_4 уд. в. 1,15 и состава (в *г/л*): свободной H_2SO_4 360, $FeSO_4$ 53, $Al_2(SO_4)_3$ 80, $MgSO_4$ 43 и промывные воды концентрируют охлаждением жидким углеводородом (C_3H_8, C_4H_{10}). Конц. р-р продувают при т-ре $\sim 20°$ до насыщения HCl (газ) и осаждают хлориды Fe, Al, Ni и других металлов. Осадок отделяют от р-ра, к р-ру добавляют HF, осаждают Mg (в виде MgF_2) и удаляют осадок, регенерируя таким образом H_2SO_4. К осадку хлоридов и фторидов металлов добавляют окислы тех же металлов и обжигают при 350—400° в присутствии водяного пара; выделяющиеся HCl (газ) и HF (газ) возвращают в цикл. В. Зломанов

См. также: Кинетика окисления SO_2 на Pt-катализаторе 9Б489. Влияние состава V-катализаторов на их активность 9Б502. Полярографич. анализатор SO_2 9И142. Определение примесей As и Sb в сульфидных рудах 9Д133. Переработка конц. H_2S 9М80

Азотная промышленность

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

9К54. **Строящийся завод удобрений и тяжелой воды в Нангале.** Seshadri N. R. Nangal fertilizer and heavy water project — a bird's-eye view. «J. Instn Engrs» (India), 1960, 40, № 12, Suppl., 111—125 (англ.).—Приведено описание технологич. процесса и зданий, а также перспектива заканчивающегося строительством з-да в Нангале (Индия) производительностью 80000 *т/год*, связанного N на базе электролиза воды, который будет выпускать 388 000 *т/год* известково-аммиачной селитры (20,5% N) и тяжелую воду. Г. Рабинович

9К55. **Платиновый катализатор для окисления аммиака. Условия работы на новой установке компании Fisons.** Bell B. H. J. Platinum catalysts in ammonia oxidation. Operating conditions in Fisons new nitric acid plant. «Platinum Metals Rev.», 1960, 4, № 4, 122—126 (англ.).—Установка для произ-ва HNO_3 на з-де в Станфорд-Ле-Хоп (РЖХим, 1960, № 5, 18452). Описан Pt-Rh-катализатор, его работа, способ улавливания Pt и регенерации сеток. Г. Рабинович

9К56. **Способ непрерывной денитрации серной кислоты.** Коптев Г. П., Соркин М. М. «Кокс и химия», 1960, № 11, 40—42.—Разработана лабор. установка струйного типа для непрерывной денитрации гловерной и регенерируемой к-ты, используемой в сатураторах для NH_3 на коксовых з-дах, поставляющих коксовый газ для синтеза NH_3. Смеситель обеспечивает большую поверхность контакта фаз между денитруемой смесью и воздухом. Определены оптимальные условия проведения процесса. Приведены схема установки. Рассчитаны размеры аппарата непрерывного действия промышленного типа. Из резюме авторов

9К57. **Извлечение аммиака из газов с низкой концентрацией аммиака.** Йомитаниима Акира. [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6543, 6.06.60.—Газы, содержащие незначительное кол-во NH_3, пропускают через абсорбент, состоящий из р-ра $Na_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CrO_4$ и Na_2CrO_4, и абсорбируют NH_3. Полученный р-р нагревают до 100—130°, разлагают образовавшийся $(NH_4)_2CrO_4$, выделившийся при этом NH_3 и пары воды выводят из установки, а р-р вновь возвращают в цикл абсорбции. Пример. Отходящие газы произ-ва искусств. волокна медно-аммиачным способом, содержащие 0,03—0,10% NH_3, подают в абсорбционную колонну, через которую пропускают противотоком р-р, содержащий: $Na_2Cr_2O_7$ 12—35%, Na_2CrO_4 10—16% и $(NH_4)_2CrO_4$ 10—16%; при этом $Na_2Cr_2O_7$ частично переходит в Na_2CrO_4 и $(NH_4)_2CrO_4$. Затем вытекающий из абсорбционной колонны р-р нагревают в исчерпывающей колонне при 100—130°, выделяющийся NH_3 вместе с водяным паром (конц-ия NH_3 в водяном паре 10—30%) конденсируют, получая 20—25%-ный р-р NH_3, а регенерированный р-р абсорбента возвращают в цикл. В. Зломанов

9К58. **Переработка газовой воды и аналогичных отходов.** Grosskinsky Otto, Huck Georg, Klempt Walter, Opgenhoff Paul. Verfahren zur Aufarbeitung von Gaswasser u. dgl. [Bergwerksverband G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1001244, 7.01.60.—NH_3-содержащую воду передают в приемник; горячую воду из приемника дегтеотделителя не требуемую для орошения приемника, пропускают через натретую насадочную колонну, где происходит удаление воздуха. Из конденсата при 75° удаляется весь NH_3 и испаряется 5—6% воды. Отходящий воздух, содержащий NH_3, для связывания последнего пропускают через H_2SO_4. Насадочную колонну обогревают горячим газом, выходящим из приемника. Л. Херсонская

9К59. **Способ очистки выхлопных газов.** Горфункель В.-В Е., Казакова Е. А., Чернявская М. К. Авт. св. СССР 129193, 15.06.60.—Газы, выходящие из колонны кислой абсорбции произ-ва слабой HNO_3 и содержащие $\sim 0,3\%$ окислов N, проходят холодильник-конденсатор, где охлаждаются рассолом до $\sim 0°$, причем конденсируется 85—90% влаги, находившейся в газах. Далее газы проходят брызгоуловитель и поступают в низ адсорбционной колонны с перфорированными тарелками. На верхнюю тарелку поступает регенерированный силикагель (с т-рой $\sim 180°$), откуда он непрерывно перетекает с полки на полку, причем на полках создаются псевдоожиженные слои силикагеля и происходит адсорбция остатков влаги, каталитич. окисление NO в NO_2 и адсорбция NO_2. Тепловые эффекты адсорбции и окисления, а также охлаждение поступающего регенерированного силикагеля компенсируются начальным охлаждением газов до 0°. По выходе из адсорбционной колонны газы, содержа-

щие ~0,05% окислов N, проходят циклон для улавливания пыли силикагеля, а затем выбрасываются в атмосферу. Отработанный силикагель поступает в верх десорбера с тарелками и паровыми змеевиками; псевдоожижение силикагеля производится воздухом, подаваемым под нижнюю тарелку. Из верха десорбера выходят газы, содержащие ~25% окислов N, которые затем проходят циклон, холодильник-конденсатор, фильтр и направляются в колонну кислой абсорбции. Регенерированный силикагель подают в адсорбционную колонну при помощи пневмотранспорта. Приведена схема. Г. Рабинович

9К60. **Получение гидразина.** Schaeffer William D. Hydrazine manufacture. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2935378, 3.05.60.—N_2H_4 получают экзотермич. р-цией NH_3 с безводн. кислой солью гидроксиламин-*о*-сульфокислоты (I), предпочтительно с сульфатом, при применении которого в результате р-ции, кроме N_2H_4, образуется только одна соль — $(NH_4)_2SO_4$. Р-цию проводят, не допуская окисления образовавшегося N_2H_4, конц. **I**, которое может иногда происходить со взрывом. Для предупреждения последнего при применении жидкого NH_3 берут его с большим избытком, причем охлаждением поддерживают т-ру от —77 до 132° (от —10 до 50°) и не отделяют избыток NH_3 до тех пор, пока не прореагировала большая часть I. Можно также пропускать NH_3 (газ) через I при 113,5—250°, причем образующийся N_2H_4 отгоняют из зоны р-ции, в которой после израсходования I остается только $(NH_4)_2SO_4$. Выход N_2H_4 (чистого) составляет ⩾97%, считая на I. Последнюю получают р-цией $(NH_2OH)\cdot HX + SO_3 \rightarrow (NH_2OSO_3H)HX$. Г. Рабинович

9К61. **Извлечение аммиака из реакционной смеси после синтеза гидразина по Рашигу.** Troyan James E. Process for recovering ammonia from a Raschig synthesis reaction. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2935451, 3.05.60.—Реакционную смесь, полученную при синтезе N_2H_4 и содержащую также избыток NH_3, NaCl и воду, дистиллируют при 125—155° в 2 ступени: в 1-й под давл. 9,8—11,2 *ати* отгоняют 40—60% содержащегося в смеси NH_3 и получают погон — 90—95% NH_3 (остальное вода) — и кубовый остаток, который охлаждают, а затем дистиллируют во 2-й ступени под давл. 0—1,4 *ати* и получают погон — практически безводн. NH_3 — и кубовый остаток, содержащий N_2H_4, NaCl и воду. Т-ра кубовых остатков после обеих ступеней должна быть ⩽ 155° для предупреждения разложения N_2H_4. Приведена схема установки. Г. Рабинович

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

Редакторы *М. Л. Карапетьянц, Н. А. Ширяева*

9К62. **Обезвоживание мирабилита в кипящем слое.** Каганович Ю. Я., Злобинский А. Г. «Хим. пром-сть», 1960, № 5, 389—394.—Дана сравнительная оценка промышленных методов обезвоживания мирабилита и разработан промышленный способ обезвоживания его в псевдоожиженном слое, обеспечивающий одновременно простоту аппаратуры, интенсивность влагоудаления и высокий термич. к. п. д. Показаны: изменение среднего диаметра частиц сульфата во времени и в зависимости от скорости газов в слое; зависимость числа псевдоожижения от среднего диаметра частиц сульфата. Рассчитан коэф. теплоотдачи в слое, а также зависимость его от диаметра частиц сульфата. Дана схема установки и аппарата для обезвоживания. Библ. 9 назв. Н. Ширяева

9К63. **Влияние кислотности раствора на флотацию ртути.** Pomianowski Andrzej, Liszka Rudolf. Wpływ kwasowości roztworu na flotację rtęci. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 713—716 (польск.; рез. англ.).—Изучался выход при флотации Hg в дистилл. воде, р-рах 0,01 и 0,001 н. HCl, 0,01 и 0,1 н. NaOH, содержащих 1 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и 10 *мл* этилксантогената калия (коллектор) в 550 *мл* р-ра. Максим. выход наблюдался в области умеренной кислотности (pH ~3). При pH < 3 выход быстро падает вследствие разложения ксантогената. Понижение выхода с нарастанием pH объясняется тем, что ионы OH− вытесняют постепенно анионы ксантогената с поверхности капелек ртути. Библ. 7 назв. Из резюме авторов

9К64. **Выход ртути при флотации как индикатор стабильности коллектора.** Pomianowski Andrzej, Liszka Rudolf. The yield of the flotation of mercury as an indicator of collector stability. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 717—720 (польск.; рез. англ.).—Изучена зависимость выхода *W* (в %) Hg в р-ре 0,001 н. HCl от т-ры и времени выдержки. Кривую зависимости от т-ры можно описать ур-нием $W = 101{,}9 - 58{,}4\lg(T - 281{,}6)$, где *T* выражена в °K; точность его 0,3 ± 0,5%. Падение выхода Hg с ростом т-ры объясняется быстрым разрушением коллектора. При 20° $\lg W = 2 - 0{,}4\,t$, где *t* — время выдержки в часах. Средний выход по мере разложения ксантогената не падает до нуля, а останавливается после 40 мин. выдержки на величине 11%, что, по мнению авторов, вызвано флотирующими свойствами продуктов разложения ксантогената. Л. Херсонская

9К65. **Разложение нитрида бора кислотой и влияние добавок некоторых окисляющих агентов.** Накамура С., Адзума Н., Араи Д. «Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya», 1960, 9, № 10, 533—538 (японск.: рез. англ.).—Образцы стабилизированного BN помещают в запаянную стеклянную трубку с HCl, H_2SO_4 или H_3PO_4 и ускоряющими разложение добавками ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ или $KClO_4$) и нагревают в автоклаве при 190—300°. Пример. BN 30 *мг*, 5 мол.%-ного р-ра H_2SO_4 4 *мл* и $KClO_4$ 40 *мг* помещают в стеклянную трубку и нагревают в автоклаве 1—2 часа при 280°. Из резюме авторов

9К66. **Геотермические установки компании Larderello и новые технологические процессы.** Gazzetti Goffredo. Gli impianti geotermoelettrici di Larderello e le nuove attività chimiche. «Ingegneria ferroviaria», 1960, 15, № 1, 33—36 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—История развития предприятия, основанного в 1818 г. на базе горячих вулканич. источников, выпускающего в год 14 000 *т* различных соединений бора, NH_4HCO_3, серы, соды и хлора и производящего значительное кол-во электроэнергии (в 1958 г. 1,92 млрд. *квт-ч*). Е. Тимарева

9К67. **Разделение лантанидов путем травления растворами аммонийных солей.** Wysocka Janina, Wiącek Kazimiera. Rozdział lantanowców przez wytrawianie roztworami soli amonowych. «Przem. chem.», 1960, 39, № 9, 569—571 (польск.; рез. русск., англ.).—Разработан метод разделения смеси окислов редкоземельных элементов многократным выщелачиванием горячими водн. р-рами аммонийных солей (NH_4NO_3). Растворимость смесей с высоким содержанием CeO_2 невелика и растет в ряду солей: NH_4CH_3COO, NH_4ClO_4, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4CNS. При небольшом содержании CeO_2 растворимость выше и растет в ряду: NH_4Cl, NH_4ClO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4CNS, NH_4NO_3, NH_4CH_3COO. В р-р в первую очередь переходят La, Pr и Nd. Библ. 7 назв. В. Левинсон

9К68. **Редкие земли и их применение.** Meckelburg Ernst. Die Seltenen Erden und ihre Verwendung. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 18, 471—473 (нем.).—Обзор. Свойства редкоземельных элементов; исходные материалы для их выделения; области применения (электроника, ядерная техника, стекло и керамика, металлокерамика). Л. Херсонская

9К69. **Хлорирование кремния и тантала.** Юрю Т. «Кагаку когё, Chem. Ind.» (Japan), 1960, 11, № 9,

856—860 (японск.).—Рассмотрены некоторые способы получения $SiCl_4$, $HSiCl_3$, органич. хлорсиланов, способы очистки $SiCl_4$ и $SiHCl_3$ и способы получения хлористых соединений Та. Библ. 8 назв. М. Гусев

9К70. **О взаимодействии сфена (титанита) с кремнефтористым натрием.** Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 8, 142—143.—Сфен реагирует с Na_2SiF_6 при 740—760°, образуя растворимые фтористые соединения титана, переходящие в р-р при обработке продукта спекания горячей водой. При избытке кремнефторида (в 2,5 раза) в водн. р-р переходит $> 90\%$ титана.

Из резюме авторов

9К71. **Порошки для магнитных лент.** Элиасберг И. И. «Тр. Всес. н.-и. ин-та звукозаписи», 1959, вып. 6, 89—104.—Процесс изготовления исходного игольчатого α-окисла сводится к окислению металлич. Fe кислородом воздуха в р-ре железного купороса, являющегося переносчиком окислителя. Для сохранения оптимальной игольчатой формы частиц при выходе продукта $\geqslant 80\%$ от теоретич. повышение начальной величины pH допустимо до 6—6,5 при введении окислителя ($KClO_3$) в пропорции $\geqslant 0,174$ моля на 1 моль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и т-ре процесса $\leqslant 60°$. Оптимальным является восстановление при 400° в течение 1 часа. В процессе окисления окиси-закиси железа до γ-окисла железа при применении вращающейся печи т-ра окисления 150° и длительность окисления 15 мин. Приводится способ изготовления и основные свойства тонкодисперсных игольчатых и сферич. порошков окисла железа с добавкой кобальта и без нее. Установлена зависимость магнитных свойств γ-окисла железа от важнейших технологич. параметров. Н. Ширяева

9К72. **Добыча и переработка калийных солей.** Андреенчев А. Н., Нудельман А. Б. М., Госхимиздат, 1960, 451 стр., илл., 10 р. 80 к.

9К73. **Щелочная композиция.** Ilenda Frank P., Everson Howard E. Alkaline composition. [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2931778, 5.04.60.—Щел. композиция, используемая при обработке металлов, в частности для удаления окалины и очистки отливок, имеет состав (в вес.%): NaOH 50—95 (80), KOH 15—50 (15), NaF (или фторид другого щел. или щел.-зем. металла) 4—15 (5) и применяется в расплавленном состоянии при 315—593°. В. Левинсон

9К74. **Использование ионного обмена при производстве гидроокисей щелочных металлов.** Rosenberg Norman W., Katz William E. Production of alkali metal hydroxides by ion exchange. [Ionics, Inc.]. Австрал. пат. 227159, 2.03.60.—Анионообменную смолу, находящуюся в хлоридной форме, обрабатывают для перехода в гидроксильную форму водн. суспензией $Ca(OH)_2$, а затем для получения щелочного р-ра и регенерации хлоридной формы смолы водн. р-ром NaCl или очищенной от Mg морской водой. Р-р упаривают и удаляют выпадающие кристаллы соли, получая каустик желаемой конц-ии. Можно первоначально смешать смолу с твердой гранулированной или порошкообразной $Ca(OH)_2$, а затем обработать водой или р-ром $Ca(OH)_2$ и р-ром NaCl. И. Гильденблат

9К75. **Получение боргидрида натрия.** Pryde Everett H. Preparation of sodium borohydride. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2926989, 1.03.60.—Измельчают при 300—380° и отсутствии воздуха и влаги смесь NaH и безводного активированного B_2O_3 (при мольном отношении $\sim 2:1$). B_2O_3 приготовляют в виде рыхлой массы из хрупких полых частиц обезвоживанием H_3BO_3 при нагревании под вакуумом. Пример. 2 моля NaH и 1 моль гранулированного B_2O_3 подвергают совместному измельчению 3 час. в атмосфере N_2 при 305—346° в обогреваемой шаровой мельнице, изготовленной из нержавеющей стали. Полученный продукт содержит NaH 19,6% и $NaBH_4$ 6,75% (выход 42,1%). После дополнительного 3-часового измельчения при 331—366° содержание NaH составляет 2,0%, а $NaBH_4$ 11,9% (выход последнего 74,3%). Продукт можно непосредственно использовать в качестве восстановителя или из него можно выделить $NaBH_4$ $\sim 90\%$-ной чистоты. Очистку боргидрида Na проводят экстрагированием пропил-амином с последующим выпариванием последнего, растворением осадка в абсолютном этиловом спирте и осаждением $NaBH_4$ из этого р-ра. Дана схема установки. И. Гильденблат

9К76. **Получение боргидрида натрия.** Bragdon Robert W. Preparation of sodium borohydride. [Metal Hydrides Inc.]. Пат. США 2926991, 1.03.60.—Растворяют в воде продукт взаимодействия гидрида натрия с метилборатом натрия и полученный водно-метанольный р-р упаривают под вакуумом; насыщенный р-р $NaBH_4$ и NaOH смешивают с каким-либо спиртом (*н*-пропиловым, изопропиловым, *н*-бутиловым, изобутиловым, *н*-амиловым, вторичным амиловым) или с их смесями и дают отстояться, причем образуются два слоя: нижний водный, содержащий немного спирта, и верхний спиртовой, содержащий немного воды. Весовое соотношение $NaBH_4$: NaOH в нижнем слое значительно выше, чем в исходном р-ре. Боргидрид натрия выделяют из нижнего слоя фракционной кристаллизацией. Пример. Водн. р-р, содержащий $NaBH_4$ 14,3% и NaOH 41,7%, тщательно встряхивают с некоторым кол-вом изобутанола. Образуются два четких слоя. Верхний слой (70,7 *г*) содержит Na 2,319 *г*, B 0,133 *г* и H 0,0454 *г*. Нижний слой содержит Na 14,04 *г*, B 2,60 *г* и H 0,922 *г*. Соотношение $NaBH_4$: NaOH в нижнем водн. слое 0,60, а в исходном р-ре 0,343. $NaBH_4$ от нижнего соля, а NaOH от верхнего слоя отделяют фракционной кристаллизацией с регенерацией исходного р-ра. А. Павлович

9К77. **Получение боргидридов щелочных металлов.** Jenkner Herbert. Verfahren zur Herstellung von komplexen Alkaliborhydriden. [Kali — Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1061301, 24.12.59.—Гидрид щел. металла, находящийся в форме бортриалкилидного комплекса, растворенного предпочтительно в неполярном р-рителе, обрабатывают BCl_3. Выпадающий в осадок боргидрид и хлорид щел. металла отделяют от р-ра центрифугированием или фильтрацией. Пример. 20 вес. ч. NaH суспендируют в 220 вес. ч. октана и обрабатывают 85 вес. ч. бортриэтанола при 75—95°. В полученный $NaHB(C_2H_5)_3$ при 30—40° вводят 24,7 вес. ч. BCl_3. Осадок отфильтровывают, промывают гексаном и сушат в вакууме при 100—150°. Получают 44,6 вес. ч. белого твердого остатка. Использование BCl_3 100%; выход $NaBH_4$ 67% от теоретического. Процесс повторяют, причем после 4-го раза выход $NaBH_4$ приближается к количественному. Л. Херсонская

9К78. **Получение несодержащего железа 60%-ного раствора сульфида натрия.** Menzer Winfried. Verfahren zur Herstellung eines eisenfreien Natriumsulfids mit 60% Natriumsulfidgehalt. [Kali — Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1068677, 28.04.60.—Продукт восстановления Na_2SO_4 выщелачивают водой. Сульфиды Fe осаждают из полученного р-ра Na_2S при 60—80° добавлением CH_3OH в кол-ве, равном половине объема р-ра. Осадок отфильтровывают, CH_3OH отгоняют при 90°. Р-р выпаривают до требуемого содержания Na_2S. Содержание Fe в р-ре $0,5-2 \cdot 10^{-3}\%$. С. Ларионов

9К79. **Способ стабилизации раствора гипохлорита натрия.** Стрижевский И. И., Зайцева В. П. Авт. св. СССР 126980, 10.03.60.—В процессе очистки ацетилена от соединений P изменяется pH поглотительного р-ра (NaClO), что вызывает коррозию трубопроводов и попадание хлора в ацетилен. Для стабилизации в р-р NaClO вводят борную к-ту (3,4 *г/л*). На 1 *м*³ ацетилена расходуется 10 *л* стабилизированного р-ра NaClO. Н. Ширяева

9К80. Охлаждение на рамном фильтре остатков после горячего растворения сырой калийной соли. Jaisle Josef. Verfahren zum Kühlen des bei der Kalirohsalz — Heißverlösung aufallenden Rückstandes auf einem Planfilter. [Gewerkschaft Baden]. Пат. ФРГ 1062229, 7.01.60.—Остатки после растворения соли, освобожденные в центрифуге от захваченного щелока, охлаждают на рамном фильтре воздухом, который нагнетают снизу вверх через отсасывающую трубу фильтра, а затем через движущийся горизонтально, то-есть перпендикулярно к струе воздуха, слой материала. Кол-во воздуха регулируют в зависимости от его т-ры и относительной влажности. Л. Херсонская

9К81. Получение мета-антимоната калия. Giordano Anthony. Process for producing potassium meta-antimonate. The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2926994, 1.03.60.—Суспендируют Sb_2O_3 в водн. р-ре KOH и окисляют перекисью водорода до $KSbO_3$. Пример. К р-ру 201 *г* 85%-ного KOH в 260 *мл* воды медленно добавляют при тщательном перемешивании 437,3 *г* Sb_2O_3. Затем к суспензии со скоростью 900 *мл* в час при тщательном перемешивании и охлаждении добавляют р-р, полученный смешением 800 *мл* воды и 300 *мл* 30,6%-ной H_2O_2. При добавлении первых 900 *мл* р-ра H_2O_2 поддерживают т-ру 60°, а остальных 200 *мл* 75—90°. Получают р-р $KSbO_3$, употребляемый для получения мета-антимоната Cu. И. Гильденблат

9К82. Получение боргидридов щелочных металлов. Köster Roland. Verfahren zur Herstellung von Alkaliborhydriden. [Studiengesellschaft Kohle m. b. H.]. Пат. ФРГ 1062227, 7.01.60.—Комплексные соединения типа $M(BH_{4-n}R_n)$, где M — щел. металл, R — углеводородный остаток, $n = 1$—3, полученные на основе свободных щел. металлов и алкилборгидридов, обрабатывают избыточным кол-вом соединения общей ф-лы BHRR′ (R — насыщ. алифатич. углеводородный остаток, R′ — такой же остаток или H). Процесс проводят при нагревании (максим. т-ра 220°) в присутствии инертного р-рителя (углеводороды типа гексана или бензола). При использовании в качестве исходного материала диалкилдиборанов р-ция протекает при 140°. Побочный продукт р-ции — свободный B отмывают соответствующим растворителем. Л. Херсонская

9К83. Способ очистки хлорида рубидия от калия. Плющев В. Е., Степин Б. Д. Авт. св. СССР 132627, 20.10.60.—Технич. хлорид рубидия растворяют при нагревании до 70—80° в миним. кол-ве дистил. воды, после чего в р-р добавляют определенное кол-во тонкоизмельченного йода, приливают бром и перемешивают при 70—80° до растворения всего йода. Р-р охлаждают до ~5°, выпавший красно-оранжевый осадок бромйодхлорида рубидия отфильтровывают, промывают небольшими порциями охлажденной дистил. воды и прокаливают при 300—350° до полного побеления осадка, который является хлоридом рубидия. Для получения более чистой соли проводят одну — две перекристаллизации бромйодхлорида рубидия из водн. р-ра и промытый осадок хлорида рубидия прокаливают. В. Борисова

9К84. Получение гидроокиси бария. Woodford Fred W. Production of barium hydroxide. [The Eagle — Picher Co.]. Пат. США 2927000, 1.03.60.—Растворяют ZnO в водн. р-ре гидроокиси бария (содержащем ⩾ 12 *г/л* $Ba(OH)_2$) при непрерывном добавлении BaS и ZnO и поддержании избытка ионов Zn^{2+} в р-ре. Часть пульпы непрерывно отводят для отфильтровывания осадка ZnS; часть фильтрата, представляющего собой р-р $Ba(OH)_2$, возвращают в процесс для растворения очередной порции ZnO. Процесс протекает при т-ре ~20° или ниже точки кипения р-ра при атмосферном давлении. Продукт свободен от примеси BaJ и содержит ⩾ 99% $Ba(OH)_2$. В качестве источника ZnO применяют огарок от концентрата цинковой обманки или содержащие ZnO отходы пирометаллургич. процессов. Источником BaS служит жидкость от водного выщелачивания плава BaS. А. Павлович

9К85. Получение безводной гидроокиси бария. Menzer Winfried. Verfahren zur Herstellung von kristallwasserfreiem Bariumhydroxyd. [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1069128, 5.05.60.—Безводную $Ba(OH)_2$ получают взаимодействием при нагревании (80°) и тщательном перемешивании тонкоизмельченных кристаллогидрата $Ba(OH)_2 \cdot x\ H_2O$ и BaO, число молей которого должно быть равно x. С. Ларионов

9К86. Усовершенствование производства гидроокиси бария. Holmes William Raymond, Unwin Jack Trask. Improvements in or relating to the manufacture of barium hydroxide. [Laporte Chemicals Ltd.]. Англ. пат. 836192, 1.06.60.—Раствор гидратированной $Ba(OH)_2$ взбрызгивают с помощью вращающегося диска или форсунки в воздух или другой инертный по отношению к $Ba(OH)_2$ газ при низкой т-ре. В результате охлаждения образуются мелкие сферич. частицы кристаллич. $Ba(OH)_2 \cdot xH_2O$. Пример. 454 *л* р-ра $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ приготовляют путем введения BaO при 95° в соответствующее кол-во воды. После отделения нерастворимых частиц осветленный р-р подают со скоростью 0,45 *кг/мин* на разбрызгивающий диск с диам. 76,2 *мм*, вращающийся со скоростью 1500 об/мин. Получено 840,7 *кг* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, содержащего < 2,6 *кг* $BaCO_3$. Л. Херсонская

9К87. Флотационное обогащение тяжелого шпата. Wolstein Friedrich, Herz Edmund von. Schwimmaufbereitung von Schwerspat. [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1061715, 7.01.60.—При флотации тяжелого шпата используют смесь каприната Na с лауратом Na в соотношении 5 : 5—9 : 1 (7 : 3). При этом извлекается 86,5% от общего кол-ва руды с содержанием $BaSO_4$ 94,5% и SiO_2 1,64%. Л. Херсонская

9К88. Удаление свинца из растворов сульфата цинка. Фукусима Сэйтаро. [Сэнко сэйрэн кэнкюдзё-тё]. Японск. пат. 6539, 6.06.60.—Примесь свинца из р-ра сульфата цинка осаждают р-ром изоамилксантогената, соли дитиокарбаминовой к-ты или тиурамдисульфида. Пример. К 0,5 *л* р-ра, содержащего Zn 160 *г/л*, Mn 2 *г/л*, Co 20 *мг/л*, Fe 20 *мг/л*, Pb 9,95 или 1,62 *мг/л*, добавляют H_2SO_4 до pH 2,3. Затем прибавляют 150,8 *мг* β-нафтола и р-р $NaNO_2$ (72,2 *мг* в пересчете на $NaNO_2$), смесь 30 мин. подогревают при 40° при непрестанном перемешивании и добавляют ZnO до pH 4,8; после этого к р-ру сразу же (не фильтруя его) добавляют изоамилксантогенат или тетраметилтиурамсульфид, перемешивают 1 час и фильтруют. Этот метод позволяет уменьшить конц-ию Pb в р-ре до 0,3—0,07 *мг/л*, содержание Co до 1,6—0,4 *мг/л* и Fe до 7,7—3,8 *мг/л*. В. Зломанов

9К89. Способ получения аморфного бора. Аварбэ Р. Г., Кучумов В. А., Работнов В. В., Бондарь Д. Д. Авт. св. СССР 130497, 5.08.60.—Борид магния, содержащий 86—87% B, перемешивают с борным ангидридом, с метаборатом натрия или с обезвоженной бурой в вес. соотношениях: борид : борный ангидрид 1 : 0,125—1; борид : бура 1 : 0,24—1,24; борид : метаборат 1 : 11 и прессуют под давл. ~600 *кг/см²*. Р-цию проводят в герметич. металлич. стакане диам. 46 *мм* и высотой 300 *мм*, снабженном резиновой пробкой, через которую введены конденсатор (для конденсации паров натрия) и тройник для создания вакуума и заполнения аргоном. Стакан вакуумируют при 400—500° в течение 30 мин., затем помещают в печь с т-рой 1000° и выдерживают под вакуумом 1—2 час. Для улучшения взаимодействия компонентов стакан заполняют аргоном и выдерживают при 1000° 15—20 мин. После быстрого охлаждения спек измельчают и обрабатывают 3 часа HCl (к-та) при кипячении для удаления избытка боратов и образовавшейся MgO. Сухой продукт содержит 94—96% B. Выход по B 95—100%. В. Борисова

9К90. **Очистка треххлористого бора.** Hesselgesser James Maxwell. Purification of boron trichloride. [Thiokol Chemical Corp.]. Пат. США 2934167, 26.04.60.—Треххлористый бор очищают от примесей фосгена и Cl_2 контактированием с природными или синтетич. цеолитами, причем последние сорбируют только BCl_3. Пример. В стеклянную колонку диам. ~2,5 *см* и высотой ~1,5 *м* загружают ~500 *г* синтетич. кальций-алюмо-силикатного цеолита с величиной пор ~5 А. Слой цеолита активируют 1 час при 300—350° под пониженным давлением и после охлаждения пропускают через него при т-ре ~20° парообразную смесь BCl_3, ~3% (по объему) фосгена и ~8% Cl_2. После прекращения подачи смеси и откачки паров при пониженном давлении в ловушку, охлаждаемую до —196°, нагревают сорбент, причем выделяется чистый BCl_3. Извлечение BCl_3 составляет 100%. И. Гильденблат

9К91. **Производство фторида алюминия.** Matoush William R. Method for manufacture of aluminum fluoride. [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2920938, 12.01.60.—AlF_3 с низким содержанием P получают, исходя из Al-содержащего материала (боксита) и F-содержащей к-ты (H_2SiF_6), загрязненной фосфатами (P_2O_5 0,15—0,4 вес.%). Компоненты смешивают при ~38—88°, полученный р-р отделяют от осадка и подкисляют его сильной минер. к-той (HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$) до кислотности 0,5—5 н. При этом выпадают кристаллы $AlF_3 \cdot 3H_2O$, почти свободные от P. Предпочтительно после установления необходимой кислотности в р-р вводить холодную суспензию затравочных кристаллов $AlF_3 \cdot 3H_2O$ и р-р перемешивать. К маточному р-ру после отделения кристаллов снова добавляют исходное сырье, смесь нагревают до 38—88° и еще раз повторяют описанный выше процесс. Пример. $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, 90% частиц которого проходят через сито 100 меш, вводят в 25%-ную H_2SiF_6 (состав в *г/л*: F 235,6, Si 61,4, P_2O_5 2,4) и выдерживают 1—1,5 час. при 72°. Осадок SiO_2 и непрореагировавший Al_2O_3 отфильтровывают. Фильтрат содержит в 1 *л* ~250 *г* AlF_3. На каждые 1000 объемов фильтрата (pH 3—5) добавляют 27,8 объемов 96%-ной H_2SO_4 и затем в р-р при т-ре ~20° вводят затравочные кристаллы. По окончании кристаллизации кристаллы $AlF_3 \cdot 3H_2O$ отфильтровывают. Состав полученного продукта (в %): Al_2O_3 61,5, F 65,0, SiO_2 0,1, P_2O_5 0,08. Извлечение F ~70%. На каждые 1000 *мл* маточного р-ра, содержащего 36,3 *г/л* AlF_3 и 0,1 *г/л* P_2O_5, добавляют 65 *г* $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и процесс повторяют. Общее извлечение F ~90%. Л. Херсонская

9К92. **Получение чистого кристаллического кремния.** Voos Walter. Verfahren zur Herstellung von reinem Siliziummetall. [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel)]. Швейц. пат. 346532, 15.07.60.—80% от общего кол-ва тонкоизмельченного кристаллич. кремния, содержащего 96—98% Si, поливают тонкими струйками разбавленной HCl (к-та) конц-ии 200 *г/л*. Обработанный кремний покрывают слоем свежего материала и быстро приливают при перемешивании остаток к-ты (50—60% от общего ее кол-ва). Подготовленная масса вылеживается 1—3 дня в смеси HCl- и HF-к-т, причем соотношение HCl · HF зависит от вида и кол-ва примесей. Конц-ия HF 300 *г/л*. Выделение силанов при обработке невелико. Чистый кристаллич. кремний промывают и сушат. Чистота продукта меняется в зависимости от характера примесей (силициды Al, Mn, Fe, Ca, Mg) и кол-ва смеси к-т, составляя 99,5—99,97%. С. Ларионов

9К93. **Получение $SiBr_4$ или SiJ_4, не содержащих BBr_3 или BJ_3.** Pohl Franz Arthur. Verfahren zur Gewinnung von borbromid- bzw. jodidfreiem Siliciumbromid bzw.-jodid. [LICENTIA Patent-Verwaltungs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1066563, 24.03.60.—Примеси BBr_3 и BJ_3 превращают в легкоотгоняемый BCl_3, добавляя к исходному продукту галогенозамещенные углеводороды, имеющие т-ру кипения ниже, чем у $SiBr_4$ или SiJ_4 (CCl_4, C_2Cl_4, C_2Cl_6, $CBCl_3$), и нагревая до т-р, лежащих между 20° и т-рой кипения $SiBr_4$ (100°). Затем смесь подвергают фракционной перегонке для удаления BCl_3. Н. Сахаров

9К94. **Производство тетрахлорида титана.** Mason Edward A., Cobb Carolus M. Method for producing titanium tetrachloride. [Ionics, Inc.]. Пат. США 2928724, 15.03.60.—Железистотитановые шлак, концентрат или руду, содержащие примеси Al, Si, Mg, Ca и V, восстанавливают углеродсодержащим восстановителем (уголь, кокс, топливный и природный газ) при 1000—1500° (1300—1500°). На 1 вес. ч. восстанавливаемого материала необходимо ⩾ 0,2 вес. ч. C. Восстановленную массу охлаждают, измельчают и подают в хлоратор с псевдоожиженным слоем, создаваемым хлорирующим газом (Cl_2, $COCl_2$, CCl_4) или его смесью с инертным разбавителем (N_2). Хлорирование ведут при 200—500° (300—500°), достигая селективного удаления хлоридов Ti и Fe. Использование Cl_2 98%. Конденсируемый $TiCl_4$ не содержит примесей Al, Si, Ca, Mg. Дана схема. И. Магидсон

9К95. **Способ извлечения четыреххлористого титана из хлоридных пульп.** Мирошников П. И., Гузь С. Ю., Бородин В. И., Крамник В. Ю., Цветков В. И., Гарба Л. С., Шипилов В. Ф., Гобов А. П. Авт. св. СССР 130496, 5.08.60.—Пульпу с добавкой (или без добавки) хлоридов или сульфатов щел. металлов загружают на поверхности расплава хлоридов щел. металлов. При этом $TiCl_4$ испаряется и улавливается в системе конденсации, а хлориды Al, Fe и других металлов образуют легкоплавкий сплав, выпускаемый через верхнюю летку печи. В нижнем слое поддерживают т-ру > 500° (700—800°), при этом диффундирующий в этот слой хлорид Al испаряется, способствуя перемешиванию расплава и разогреванию верхнего слоя, в котором проходит процесс испарения тетрахлорида. Нижняя летка предназначена для выпуска всего расплава при накоплении в нем осадков окислов. Для интенсификации процесса применяют дополнительное перемешивание расплава инертным газом (N_2) или газами, отходящими от печей хлорирования. В. Борисова

9К96. **Способ получения хлористого олова.** Степин Б. Д., Гринштейн С. А., Гуляева Г. М. Авт. св. СССР 128007, 28.04.60.—Гранулированное металлич. олово хлорируют Cl_2 (газ) и полученный $SnCl_4$ переводят в водн. р-р конц-ии 80—86%, который направляют в аппарат для восстановления. Восстановление $SnCl_4$ металлич. гранулированным оловом проводят при 100—120° (используя при этом тепло р-ции хлорирования) ~45 мин. Р-р, содержащий хлористое олово, охлаждают до 5—10°, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход продукта 70—80% от теории (без учета маточных р-ров). Чистота продукта соответствует квалификации «ч.д.а.». Н. Ширяева

9К97. **Способ получения хлорокиси свинца.** Рублев С. Г., Мурат К. Л. Авт. св. СССР 130500, 5.08.60.—Свинцовый глет замачивают в смесителе водой и в полученную пульпу вводят 5—6%-ный водн. р-р NaCl в кол-ве ~1% от веса глета, что составляет 8—10% от требуемой его добавки. После 20—30-минутного размешивания наблюдается образование на поверхности глета пленки хлорокиси свинца без цементации последней. Затем в смеситель в течение 1 часа подают остальное кол-во 5—6%-ного р-ра NaCl при непрерывном размешивании всей массы до полного ее побеления. Н. Ширяева

9К98. **Получение с помощью эффекта Пельтье интерметаллических соединений для полупроводников.** Тацудзаки Наодзиро. Японск. пат. 2983, 31.03.60.—Соединение состава (в молях): Pb 1,00, Se 0,75—1,00, S 0,00—0,30 обрабатывают в течение

3—4 час. в потоке H_2S при давл. 750—770 *мм* рт. ст. и затем формуют кристаллы *n*- или *p*-формы. М. Гусев

9К99. **Получение водородных соединений элементов IV и V групп периодической системы.** Jenkner Herbert. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffverbindungen der Elemente der 4. und 5. Gruppe des Periodischen Systems. [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1061302, 24.12.59.—Водородные соединения элементов IV и V групп (за исключением Si) получают при взаимодействии галогенидов этих элементов, и комплексных соединений гидридов щел. металлов. В частности, галогенозамещенные органич. соединений взаимодействуют с комплексными соединениями гидридов щел. металлов с бортриалкилом, алюминийтриалкилом или алюминийдиалкилгидридом. Пример. 8,6 вес. ч. 48%-ной суспензии NaH в высококипящем минеральном масле (т-ра кип. при давл. 1 *мм* 200—240°) смешивают с 17 вес. ч. $B(C_2H_5)_3$, разбавленного 35 вес. ч. минерального масла, и проводят р-цию при 100°. После охлаждения до 0° добавляют 5,6 вес. ч. $GeCl_3$, растворенного в 12 вес. ч. минерального масла. После перегонки получают 1,32 вес. ч. GeH_4. Л. Херсонская

9К100. **Способ получения фосфина.** Кузнецов Е. В., Валетдинов Р. К., Завлин П. М. Авт. св. СССР 125551, 15.01.60.—Для снижения огнеопасности и удобства регулирования процесс осуществляют путем прибавления воды к суспензии фосфида алюминия в органич. р-рителе, смешивающемся с водой. В круглодонную колбу засыпают 355 *г* тонкоизмельченного фосфида алюминия и вливают 355 *мл* ацетона, после чего генератор присоединяют через уравнительную и промывную склянки к реактору, в котором фосфин используется для получения тетраоксиметиленфосфоний хлорида. Затем всю систему продувают 10 мин. азотом и проверяют на герметичность, после чего включают мешалку и через капельную воронку приливают в течение 8 час. 350 *мл* воды. В конце работы в генераторе фосфина остается шламгидрат окиси алюминия весом (после высушивания) 505 *г*, что указывает на практически полное разложение фосфида алюминия. Н. Ширяева

9К101. **Способ получения пентафторида фосфора.** Brinker Keith Clark. Process for the preparation of phosphorus pentafluoride. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2933375, 19.04.60.—Для получения PF_5 и PCl_3 смесь PF_3 и Cl_2 в мол. отношении от 5 : 3 до 6 : 3 нагревают до 300—600° (400°) без доступа влаги, предпочтительно (для лучшего теплообмена) в присутствии активированного угля. Из полученной газовой смеси, состоящей из PF_5 и PCl_3, при охлаждении конденсируется PCl_3. Г. Рабинович

9К102. **Выделение ванадия из сырья, содержащего фосфаты и ванадий.** Huber Hans, Rohlfs Hans Adolf, Ambrosius Heinz, Schmidt Heinz. Verfahren zur Abtrennung von Vanadin aus Phosphat und Vanadin enthaltenden Rohstoffen. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1064929, 25.02.60.—Томас-шлак или природный фосфорит, содержащий фосфаты Ca, V и Fe, обрабатывают при 80—300° (при т-ре кипения) и повышенном давлении 50—75%-ным р-ром HNO_3. Нерастворимый осадок, содержащий V, отделяют от р-ра и смешивают с NaCl. Смесь прокаливают при 650—810° (700—800°). Клинкер выщелачивают водой при 90—95°. Р-р, содержащий фосфат V, и осадок, содержащий $FePO_4$, разделяют. В. Храмченков

9К103. **Получение хлористого сульфурила.** Swoboda Richard. Verfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid. [Chemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1068229, 21.04.60.—Газы, содержащие SO_2 в небольшой конц-ии (полученные при обжиге пирита, очищенные в электрофильтре и содержащие ~7% SO_2), смешивают с эквивалентным кол-вом Cl_2, осушают газовую смесь 92—94%-ной H_2SO_4 и пропускают смесь в охлаждаемый снаружи (до 0—8°) реактор (1-я ступень), в котором находится жидкий SO_2Cl_2 с суспендированным в нем катализатором — активированным углем, причем образуется SO_2Cl_2, во 2-й ступени SO_2Cl_2 поглощается активированным углем. После насыщения уголь нагревают, причем происходит десорбция SO_2Cl_2 и разложение его с получением конц. смеси SO_2 и Cl_2, из которой известным способом получают SO_2Cl_2 с выходом ~86%, считая на SO_2 в исходном газе. При охлаждении реактора 1-й ступени смесью льда с NaCl выход повышается до 98—99%, а при охлаждении обычной водой выход составляет 60—65%. Г. Рабинович

9К104. **Получение солей двухвалентного хрома или их растворов.** Lux Hermann, Illmann Günther. Herstellung von Chrom(II)-salzlösungen bzw. deren Salzen. Пат. ФРГ 1030318, 21.01.60.—На металлич. хром, имеющий чистоту ⩾99,8% (99,99%), воздействуют H_2SO_4, HCl, HBr, HJ или $HClO_4$. Полученный р-р перерабатывают на твердую соль Cr^{2+}. Пример. Для получения устойчивого на воздухе $CrSO_4 \cdot 5H_2O$ 20 *г* грубозернистого хрома помещают в сосуд, заполненный чистым N_2 или CO_2 и содержащий 150 *мл* воды, куда затем при встряхивании вводят 46 *г* 96%-ной H_2SO_4. Из полученного сильно пересыщенного синего р-ра выпадают кристаллы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При концентрировании р-ра в вакууме можно получить почти теоретич. выход соли. Кристаллы после промывки ледяной водой и ацетоном совершенно стабильны на воздухе. Л. Херсонская

9К105. **Способ выделения молибдена из растворов, содержащих азотную и серную кислоты.** Парусников В. Н. Авт. св. СССР 130879, 20.08.60.—Для повышения выхода молибдена и предотвращения коррозии аппаратуры кислый р-р нейтрализуют аммиаком до pH 5—9, а затем выпаривают до образования смеси солей $NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot (NH_4)_2MoO_4$ и полученный осадок прокаливают при 500—600° до получения чистого молибденового ангидрида. Удаляющуюся при прокаливании NH_4HSO_4 можно уловить в вентиляционном устройстве. Выход продукта 93—98%. Расход NH_3 (~1 объем 25%-ного NH_3 на 1 объем кислого р-ра) компенсируется дополнительным получением $(NH_4)_2SO_4$. Кроме того, расход NH_3 на нейтр-цию можно снизить путем дорастворения молибденовых отходов в отработанной смеси к-т до удаления HNO_3. Н. Ширяева

9К106. **Осаждение солей переходных металлов.** Ziegler Max. Verfahren zur Abscheidung von Salzen der Übergangsmetalle. Пат. ФРГ 1060370, 10.12.59.—Соли переходных металлов осаждают добавлением к водн. р-ру соответствующей соли роданида щел. металла и полиэтиленгликолевого или полипропиленгликолевого эфира. Осадок соли переходного металла можно отфильтровать или отделить экстракцией органич. р-рителем (метиленхлоридом, хлороформом и акрилнитрилом). Экстракция органич. р-рителем возможна и в том случае, если не наступило выпадение осадка. Данный способ пригоден для выделения солей переходных металлов из очень разб. р-ров, для разделения пар металлов с близкими свойствами, а также для очистки соответствующих солей. Пример. К р-ру соли Co^{2+} прибавляют KCNS и полигликолевый эфир стеариновой к-ты. Образуется голубой осадок, который отфильтровывают или экстрагируют метиленхлоридом или хлороформом. Без добавки указанного эфира соль Co данным р-рителем не экстрагируется. Л. Херсонская

9К107. **Получение комплексных соединений боргидридов и аммиакатов тяжелых металлов.** Köln-Flittard Eberhard Zirngiebl, Bürger Alex. Verfahren zur Herstellung von Schwermetallamminkomplexboranaten. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1070148, 19.05.60.—При низких т-рах (—10°) проводят взаимодействие р-ров комплексных соединений тяже-

лых металлов с аммиаком или аминами и водн. или водосодержащих р-ров боргидридов щел. или щел.-зем. металлов. Осажденный продукт промывают ацетоном, содержащим NH_3. С. Ларионов

См. также: Использование хлоридов для получения ClO_2 9В335. Получение: стабильного GeS_2 9Б344; ванадиевого ангидрида высокой чистоты 9В12; монокристаллов Fe зонной плавкой 9Б243; хлорного ангидрида 9В16. Выращивание: больших монокристаллов Pb 9Б248; монокристаллов NaJ 9Б251. Максимум р-ции получения H_2O_2 9Б433. Разделение Hf и Zr экстракцией 9В4. Измерение конц-ии рассолов при произ-ве NaCl 9И126. Спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах 9Д32. Хроматографич. разделение редкоземельных элементов 9Д53. Выделение Ge ионным обменом 9Д54, 9Д55

Получение и разделение газов

Редактор *В. Г. Фастовский*

9К108. **Ацетиленовые и кислородные заводы Швеции.** Svensson S. Presentation av bergslagsfilialen. «AGA svetsn.», 1960, № 2, 10—13 (шведск.)

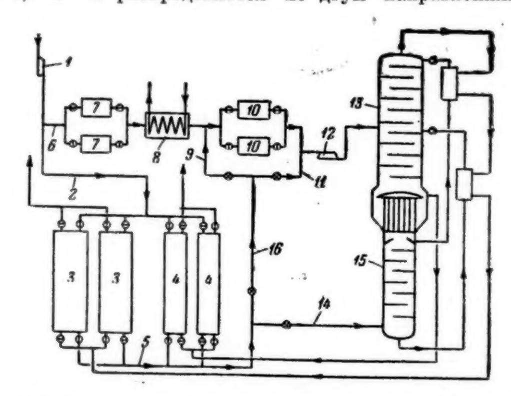
9К109. **Получение чистого водорода.—.** Generates pure hydrogen right in plant. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 17, 54—55 (англ.).—Приведена схема установки для получения очень чистого H_2 (99,995%). NH_3 разлагается на Fe-катализаторе, полученная смесь газов сжимается до 42 *ати* и проходит адсорбер для поглощения оставшегося NH_3. Далее смесь $3H_2 + N_2$ поступает в блок глубокого охлаждения. В первом теплообменнике газ охлаждается обратными потоками (H_2 и N_2) до —171°, а затем последовательно в 3 теплообменниках жидким N_2, кипящим при —190, —201 и —204° (жидкий N_2 под вакуумом); при этом почти весь N_2 конденсируется. Образовавшийся конденсат (жидкий N_2) отделяется в сепараторе от H_2; последний проходит один из двух попеременно работающих адсорберов для поглощения примесей N_2 и выводится через первый теплообменник из блока под давлением. Жидкий N_2 из первого сепаратора направляется в сепаратор низкого давления, где выделяется растворенный H_2, который вместе с H_2, использованным для регенерации адсорбента, возвращается в цикл. Пары N_2 из теплообменников отсасываются вакуум-насосом и под давл. 0,35 *ати* поступают в газовую холодильную машину (рабочий агент — гелий), работающую по циклу Стирлинга, где конденсируются. Г. Рабинович

9К110. **Очистка газов от примеси кислорода восстановленной пероксидной рудой.** Какабадзе В. М., Чагунава В. Т., Кордзахия Н. М. «Сообщ. АН ГрузССР», 1960, 24, № 4, 401—406.—Исследован метод очистки газов от примесей O_2 путем каталитич. гидрирования на активной поверхности восстановленной пероксидной руды Чиатурского месторождения в Грузии. Испытан материал с грануляцией 2—4 *мм*, содержащий ~92% MnO_2, остальное SiO_2, CaO, MgO и др.; руда восстанавливалась в токе H_2 при 350° до образования MnO. Установлено, что с увеличением содержания H_2 в возрастающей степени происходит гидрирование O_2 и в убывающей — связывание O_2 с поглотительной массой, что значительно увеличивает срок ее службы до следующей регенерации. С повышением рабочей т-ры от 250 до 300° активность массы увеличивается значительно, но при дальнейшем повышении т-ры до 350° растет мало; оптимальной рабочей т-рой процесса следует считать 300°. После повторной регенерации при 350° каталитич. масса практически полностью восстанавливает свою активность. А. Ровинский

9К111. **Номограмма для определения физических свойств окиси углерода при атмосферном давлении.** Tans A. M. P. Physical properties of carbon monoxide at atmospheric pressure. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 10, 736 (англ.)

9К112. **Процесс и установка для получения жидкого кислорода.** Tsunoda Kenneth. Process and apparatus for producing liquid oxygen. [American Messer Corp.]. Пат. США 2924078, 9.02.60.—Патентуется технологич. схема воздухоразделительной установки, отличающейся применением переключающихся теплообменников с некомпенсированным каналом. Атмосферный воздух (В) сжимается до 200 *кг/см²* и поступает в один из двух переключающихся теплообменников, в котором охлаждается до т-ры —157° и при этом переходит в жидкое состояние. Жидкий В проходит через фильтр и адсорбер, задерживающие остатки CO_2 и углеводородов, а затем распределяется по двум направлениям: часть жидкого В направляется в змеевик испарителя нижней колонны воздухоразделительного аппарата двойной ректификации, а затем дросселируется в среднюю часть этой колонны; остальное кол-во жидкого В возвращается в теплообменник и движется в нем противотоком охлаждаемому В, испаряясь и нагреваясь при этом до т-ры —40°. Затем этот поток В поступает в поршневой детандер, где расширяется до давл. 6 *кг/см²* и направляется в нижнюю колонну. Газообразный N_2, полученный в верхней колонне, через переохладитель жидкого N_2 поступает в тот теплообменник, через который в это время проходит сжатый В. Нагревшись в этом теплообменнике, N_2 поступает во второй (неработающий) теплообменник, проходит сверху вниз по азотным каналам, а затем проходит в обратном направлении через адсорбер, фильтр и воздушные каналы, удаляя примеси, выделившиеся из В в рабочий период, и выбрасывается в атмосферу. Периодически производится переключение теплообменников. Жидкий O_2 выводится из верхней колонны в хранилище. Ю. Петровский

9К113. **Процесс разделения воздуха с внешним холодильным циклом.—.** Procédé de séparation de l'air avec circuit auxiliaire de refroidissement. [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'étude et l'exploitation des Procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1210964, 11.03.60.—Патентуется технологич. схема воздухоразделительной установки низкого давления, отличающаяся применением аммиачного охлаждения части воздуха (В). Атмосферный В сжимается турбокомпрессором *1* до давл. ~5,5 *ата* и распределяется по двум направлениям:



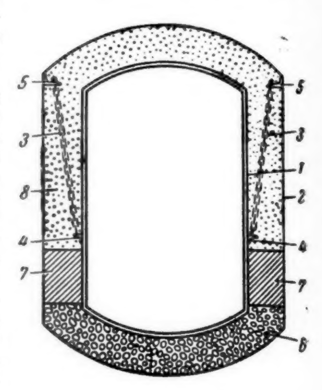
1) 96% В по линии *2* направляется в азотные *3* и кислородные *4* регенераторы, где охлаждается до т-ры —160°, освобождаясь от влаги и CO_2, и выводится из *3* и *4* по линии *5*. 2) 4% В по линии *6* поступает в переключающиеся адсорберы *7* с силикагелем, где поглощается влага, после чего В охлаждается до т-ры —30°

в испарителе *8* аммиачной холодильной установки. К охлажденному до —30° В по линии *9* добавляется холодный В после *3* и *4* в таком кол-ве, чтобы т-ра смеси составила —130°, после чего В поступает в переключающиеся силикагелевые адсорберы *10*, где поглощается CO_2. Затем по линии *11* добавляется еще некоторое кол-во В с таким расчетом, чтобы т-ра смеси составила —150°, после чего В подвергается расширению в турбодетандере *12*, откуда направляется в верхнюю колонну *13* воздухоразделительного аппарата. После охлаждения в *3* и *4*, В по линии *14* вводится в нижнюю колонну *15* воздухоразделительного аппарата; часть В по линии *16* отбирается для смешения с В, охлажденным в *8*. Газообразные N_2 и O_2, полученные в *13*, выводятся через *3* и *4*. Применение аммиачного охлаждения части (4%) В позволяет уменьшить кол-во В, расширяемого в турбодетандере, с 22 до 14%, что улучшает условия ректификации в *13* и повышает чистоту продуктов разделения. В то же время обеспечиваются нормальные условия работы регенераторов.
Ю. Петровский

9К114. Получение низкотемпературных жидкостей. Rae Randolph Samuel. Production of low temperature liquids. [The Garrett Corp.]. Пат. США 2922285, 26.01.60.—Патентуется технологич. схема установки для получения O_2 и H_2 путем электролиза H_2O под давл. 140—280 *кг/см²* и последующего их сжижения, отличающаяся применением турбодетандеров или поршневых детандеров и газового холодильного цикла. Газообразный O_2 под указанным давлением подвергается расширению в ряде последовательно включенных турбодетандеров, в результате чего интенсивно охлаждается; часть холодного O_2 используется для предварительного охлаждения сжатого газообразного H_2, который затем также расширяется в ряде последовательно включенных турбодетандеров. Сжижение охлажденных кислорода и водорода достигается с помощью циркуляционного гелия, являющегося рабочим телом газового холодильного цикла.
Ю. Петровский

9К115. Производство жидкого кислорода. Rae Randolph Samuel. Production of liquid oxygen. [The Garrett Corp.]. Пат. США 2922286, 26.01.60.—В самолетах, использующих в качестве горючего жидкий H_2, предлагается для получения из воздуха O_2, необходимого для окисления горючего, осуществлять забор воздуха из атмосферы, охлаждение и сжижение его в системе теплообменников за счет холода испаряющегося и нагреваемого H_2, а также обратных потоков продуктов разделения, а затем разделение с получением O_2 и N_2. Жидкий O_2 испаряется, нагревается и поступает в рабочую камеру двигателя, а N_2 выводится в атмосферу.
Ю. Петровский

9К116. Сосуды-хранилища с тепловой изоляцией. Monroe Adam Gregory. Thermally insulated storage vessels. [British Oxygen Research and Development Ltd]. Англ. пат. 833613, 27.04.60.—Патентуется конструкция сосуда для хранения при низкой т-ре сжиженных газов (метана, кислорода, азота), отличающегося системой теплоизоляции, обеспечивающей длительную ее сохранность и высокие теплоизоляционные свойства. Сосуд *1*, вмещающий сжиженный газ, заключен в металлич. кожух *2*, с которым связан несущими тягами *3* (в данном случае — цепями), крепящимися к скобам *4* и *5*. При такой системе подвески *1* имеет возможность свободно деформироваться в результате понижения т-ры при заполнении холодной жидкостью или нагревания после опорожнения. В пространстве, образованном *1* и *2*, помещается тепловая изоляция, которая выполняется из различных материалов. В нижней части располагается слой *6* мелких сферич. частиц диам. $\leqslant$3,2 *мм*, достаточно упругих и обладающих малой теплопроводностью (напр., из фторопласта, найлона, полихлорвинила, стекла). К *6* плотно прилегает кольцо *7* из упругого пенопласта (напр., полихлорвинила), которое центрирует *1* и в то же время служит перегородкой, препятствующей проникновению теплоизолирующего в-ва из вышележащей полости *8* — шлаковой или минер. ваты, перлита, вермикулита и т. п. При температурном расширении *1* нижний конец его давит на *6*, и сферич. частицы легко перемещаются одна относительно другой, передавая усилие на *7*, которое несколько сжимается. При последующем сокращении *1* (в результате заполнения холодной жидкостью) нижний конец его перемещается вверх, а освобождающийся объем в *6* немедленно заполняется сферич. частицами, на которые давит сжатый *7*, возвращающийся при этом в свое первоначальное положение. Основная масса изоляции *8* не испытывает никаких воздействий со стороны *1* и длительно сохраняет свои качества.
Ю. Петровский



9К117. Разделение бинарной газовой смеси методом адсорбции.—. Procédé de séparation d'un mélange gazeux binaire par adsorption. [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1223261, 16.06.60.—Предлагается способ адсорбционного разделения газовых смесей, отличающийся применением определенных сортов цеолитов. Цеолиты 5А, 13Х и 10Х в одинаковых условиях поглощают в 3—3,5 раза больше N_2, чем O_2 или Ar, благодаря чему их можно с успехом применить для разделения смесей N_2 и Ar. Это подтверждается следующими данными. В адсорбере (А) диам. 4 *см* и высотой 35 *см* находится 600 *г* цеолита 5А, предварительно обезвоженного в токе инертного газа при т-ре 300°, а затем откачанного до остаточного давл. 0,5—1 *мм* рт. ст. и охлажденного до т-ры 20°. Снизу в А вводится 5,84 *л* смеси, содержащей 21,8 мол.% O_2 и 78,2 мол.% N_2; при этом давление повышается до 2 *ата*, а продолжительность заполнения А составляет 40 сек. Затем в течение 40 сек. производится отбор 0,35 *л* газа, содержащего 89 мол.% O_2, из верхнего конца А в газометр; давление в газометре и А после отбора устанавливается равным 1 *ата*. Газометр отключается и производится откачка А вакуум-насосом до остаточного давл. 0,5—1 *мм* рт. ст. по линии, присоединенной к средней части А; при этом отбирается 5,49 *л* газа, содержащего 17,5 мол.% O_2. Затем процесс повторяется и т. д. Степень извлечения O_2 равна 24,4%. Такие же результаты получаются при разделении смеси N_2-Ar. Комбинируя несколько А, можно осуществить непрерывный процесс разделения бинарной газовой смеси. Приведены некоторые схемы проведения процесса.
Ю. Петровский

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

9К118. Трубопроводы, выложенные тефлоном, для кипящей азотной кислоты и горячего нитрата аммония.—. Teflon-lined pipe handles boiling HNO_3 and hot NH_4NO_3. «Chem. Process.» (USA), 1960, **23**, № 10, 44—45

(англ.).—Трубопроводы, выложенные тефлоном, за время 2-летней эксплуатации на з-де Atlas Powder Co. в Джоплине (шт. Миссури) в цехе NH_4NO_3, работающем по способу Stengel, оказались в удовлетворительном состоянии; получена значительная экономия на ремонте. Г. Рабинович

9К119. О степени разложения соединений железа и алюминия при азотнокислотной переработке фосфорита Каратау и хлористого калия. Касымова М. А., Набиев М. Н. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 5, 3—6 (рез. узб.).—Исследовано влияние продуктов р-ции KCl с HNO_3, остающихся в р-ре, на степень извлечения окислов Fe и Al при последующем разложении фосфорита Каратау с помощью указанного р-ра. Установлено, что наличие в этом р-ре 4,9—5,1% K_2O и 0,5—2,5% Cl практически не влияет на степень извлечения Fe и Al из фосфорита в жидкую фазу. Библ. 11 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 3, 9873. Е. Бруцкус

9К120. Исследования точки размягчения и основных компонентов фосфорных удобрений, полученных термическим путем. Андо Д., Суми К., Сикатани Й. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 9, 1571—1576, A86 (японск.; рез. англ.).—Определены точки размягчения кальцинированных Р-удобрений и минералогич. состав системы Ca_2SiO_4 (I) — $Ca_3(PO_4)_2$ (II) — $CaNaPO_4$ (III). Установлено, что β-, α′- и α-модификации I стабилизируются II и III в соответствии с кол-вом этих компонентов, растворенных в I. α-III стабилизируется I. α-I и α-III изоморфны между собой; то же самое и α′-I и β-III. Нагельшмидтит ($7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$) и минерал $5CaO \cdot Na_2O \cdot 2P_2O_5$ (IV) изоморфны между собой. Кальцинированный фосфат в Японии и силикофосфат в Англии состоят из кристаллич. р-ра этих двух минералов. Рентгенограммы минералов сходны с рентгенограммами α-I (α-III). При высокой т-ре минералы изменяются и их структура становится сходной со структурой α-I (α-III). Минерал IV разлагается с образованием β-II и β-III при медленном охлаждении. Точка размягчения всей системы > 1550°. При добавлении SiO_2 точка размягчения значительно снижается. При нагревании силикокарнотита с SiO_2 получено соединение «X», которое разлагается с образованием α-II и α-I при медленном охлаждении. Из резюме авторов

9К121. Применение соединений фосфора в качестве стабилизаторов почвы. Michaels Alan S., Tausch Frederick W., Jr. Phosphorus chemicals as soil stabilizers. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 10, 857—858 (англ.).—Рассматривается вопрос о применении в качестве стабилизаторов глинистых почв (вместо цемента, извести и асфальта) под автомобильными дорогами, аэродромами и другими сооружениями следующих Р-соединений: H_3PO_4 одной и с добавкой алифатич. аминов, $FeCl_3$, Na_2SiF_6 и др.; фосфоритной муки и H_2SO_4; кристаллич. орторомбич. P_2O_5 (одного и с добавками); Са-фосфатов с добавкой H_2SO_4 и др. Библ. 5 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 4, 12379. Е. Бруцкус

9К122. Разложение бифторида аммония серной кислотой. Некрасов Ю. Д., Марков С. С. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 46, 324—328.—В связи с разработкой аммиачного способа переработки отходящих газов произ-ва суперфосфата с целью получения HF исследовано влияние различных факторов на разложение NH_4HF_2 93—98%-ной H_2SO_4. Установлено, что выход HF увеличивается с повышением т-ры и понижением конц-ии H_2SO_4 и при 200—250° не зависит от отношения $H_2SO_4 : NH_4HF_2$ (в пределах от 2 : 1 до 1 : 2). При оптимальных условиях: конц-ия H_2SO_4 98% (для получения безводн. HF), т-ра 200—250°, отношение $HF : NH_4HF_2 = 1 : 1$ (для того, чтобы реакционная смесь оставалась жидкой при указанной т-ре), выход HF составляет 93—96%; содержание F в NH_4HSO_4 1—2%. Библ. 13 назв. Г. Рабинович

9К123. Способ удаления из сульфата аммония сульфаминовой кислоты, ее солей и других аминов, амидов и имидов. Такэи Цунэити. [Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4774, 9.06.59.—$(NH_4)_2SO_4$ или какое-либо удобрение, основным компонентом которого является $(NH_4)_2SO_4$, содержащие в качестве примесей сульфаминовую к-ту, ее соли или же другие амины, амиды и имиды, нагревают в присутствии HNO_3 или ее солей при т-ре > 100°. Пример. Смесь, содержащую (в %): $(NH_4)_2SO_4$ 98,18, $NH_4SO_3NH_2$ 0,208, NH_4NO_3 1,00, HNO_3 0,05, NH_2OH 0,051 в течение 30 мин. нагревали при 130°; при этом содержание в смеси $NH_4SO_3NH_2$ уменьшилось до 0,007%, а NH_2OH до 0,004%. В. Зломанов

9К124. Способ удаления из сульфата аммония сульфаминовой кислоты, ее солей и других аминов, амидов и имидов. Ясуи Эйдзо, Сибата Тадао, Мацухара Такаси. [Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4775, 9.06.59.—$(NH_4)_2SO_4$ или какое-либо удобрение, основным компонентом которого является $(NH_4)_2SO_4$, содержащие в виде примесей сульфаминовую к-ту, ее соли или же другие амины, амиды и имиды, смешивают с HNO_2 или ее солями; в последнем случае добавляют какую-либо сильную к-ту. Р-цию смеси ведут при интенсивном перемешивании в течение, напр., 30 мин. при 60°; затем смесь просушивают. В результате содержание $NH_4SO_3NH_2$ в ней снижается, напр., с 1,43 до 0,04%. В. Зломанов

9К125. Способ и аппаратура для получения гранулированного нитрата аммония. Delaloye John A., Stafford Joseph D., Jr. Method and apparatus for producing granulated ammonium nitrate. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2931067, 5.04.60.—Горячий плав NH_4NO_3 подают в расположенные вверху грануляционной башни каплеобразователи, из которых под действием периодически изменяющегося давления плав инжектируется через капиллярные сопла в башню, где капли падают противотоком к воздуху, подаваемому снизу. Приведены схемы. Г. Рабинович

9К126. Способ улучшения свойств гранулированного нитрата аммония, содержащего 33,5% азота и опудренного измельченным карбонатом кальция, а также предупреждения сегрегации опудривающего вещества.—. Procédé pour améliorer la présentation de l'ammonitrate granulé à 33,5% d'azote enrobé à l'aide de carbonate de calcium broyé et éviter la ségrégation de l'argent d'enrobage. [Appareils et Évaporateurs Kestner]. Франц. пат. 1225652, 4.07.60.—Гранулированный NH_4NO_3 опудривают тонкоизмельченным $CaCO_3$, отсеивают $CaCO_3$, неприставший к гранулам, и присоединяют его к NH_4NO_3, поступающему на гранулирование. Приведена схема. Г. Рабинович

9К127. Способ получения гранулированного цианамида кальция. Икэкамэ Хироси, Мики Такэо. [Тохоку дэнки сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 6210, 17.07.59.—К мелкому порошку $CaCN_2$ добавляют разб. (0,2—1,4%-ный) водн. р-р поливинилового спирта. Смесь гранулируют (размер гранул 0,4—3 *мм*) и просушивают на воздухе. Получают удобрение с общим содержанием N ~21,6%. В случае необходимости к смеси перед ее гранулированием могут быть добавлены в качестве стабилизатора $MgCl_2$, $CaCl_2$ и HCl в кол-ве ~1%. М. Гусев

9К128. Осветление кислых фосфатных растворов. Clevenger Kyle D. Clarification of acidic phosphatic solutions. [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2929777, 22.03.60.—Водн. р-р H_3PO_4 и (или) $Ca(H_2PO_4)_2$, напр. упаренную экстракционную H_3PO_4 или экстракт из суперфосфата, для очистки от суспендированных примесей (Са-сульфат, Fe-Al-фосфаты, Na-

и К-кремнефториды и др.) смешивают с 0,025—2,5 (0,05—1,5) вес.% В-соединений, напр. $B(OH)_3$ или $Na_2B_4O_7$, а затем с флокулирующим агентом, напр. с водорастворимым полиакриламидом, взятым в кол-ве 0,00015—1 (0,00015—0,25) *кг* на 1 *т* р-ра; целесообразно также добавить к р-ру 0,05—10% (0,5—6%) H_2SO_4 и 0,01—5% (0,02—5%) поверхностноактивного в-ва (моющего средства), напр. Na_2SO_4, Na-лаурилсульфата или Na-додецилбензолсульфоната. После отстаивания, которое значительно ускоряется при повышении т-ры до 49—121° (79—121°), от осветленного р-ра отделяют осадок примесей, содержащий значительное кол-во P_2O_5. Его можно использовать для произ-ва удобрений, в частности в качестве связующего для получения гранулированных удобрений. Е. Бруцкус

9К129. Способ получения дикальцийфосфата и экстракции фосфорной кислоты.—. Procédé permettant la préparation de phosphate bicalcique et l'extraction d'acide phosphorique. [Potasse et Engrais Chimiques]. Франц. пат. 1226567, 13.07.60.—Водн. р-р Са-фосфата с мол. соотношением $CaO:P_2O_5 < 1$, напр. р-р $Ca(H_2PO_4)_2$, смешивают с 1—5 объемами органич. р-рителя, напр. C_2H_5OH, ацетона, пиридина и др.; при т-ре $\sim 0°$ осаждается $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, а при комнатной (или выше) — $CaHPO_4$. Осадок отделяют, промывают и сушат. Получают чистый дикальцийфосфат, пригодный в качестве кормовой добавки и для других целей. Из жидкой фазы отгоняют р-ритель и получают H_3PO_4, не содержащую Са. Пример. 900 *г* суперфосфата обрабатывают 1440 *г* воды и отфильтровывают нерастворимый остаток от экстракта с уд. в. 1,236 при 18°, содержащего (в *г/л*): P_2O_5 206, CaO 67,2, SO_4 2,15. К 1 *л* р-ра, разб. в 5 раз, при 20° добавляют при интенсивном перемешивании 3 *л* ацетона; выпавший осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Получают 33,7 *г* дикальцийфосфата, содержащего 49% P_2O_5 и 37,9% CaO. Из фильтрата отгоняют ацетон и получают 1 *л* водн. р-ра H_3PO_4, содержащего 24,7 *г* P_2O_5. Е. Бруцкус

9К130. Способ получения удобрений, содержащих дикальцийфосфат. Karbe Kurt, Boos Wilhelm, Klaus Heinrich. Verfahren zur Herstellung dicalciumphosphathaltiger Düngemittel. [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 1069161, 12.05.60.—Способ получения удобрений, содержащих $CaHPO_4$, разложением природных фосфатов азотной к-той отличается тем, что HNO_3 предварительно подогревают до $\geqslant 50$—60° ($> 80°$). Фосфат можно вводить в к-ту или непрерывно подавать в экстрактор одновременно оба реагента. К полученной массе добавляют стабилизатор ($MgSO_4$), нейтрализуют ее в той или иной степени аммиаком, разбавляют двойным объемом р-ра NH_4NO_3 (45%-ного), а затем фильтруют; при этом процесс фильтрования значительно ускоряется. Е. Бруцкус

9К131. Фосфорные удобрения. Weeks Lloyd E. Phosphate compositions. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2928728, 15.03.60.—К экстракционной H_3PO_4, полученной разложением природных фосфатов H_2SO_4, отработанной при процессе алкилирования, добавляют немного (0,5%) тиоэфира полиоксиэтилена $C_nH_{2n+1}S$-$(—CH_2CH_2O—)_{n\pm 4}H$, где n — число от 10 до 20, нейтрализуют к-ту аммиаком при т-ре $> 75°$, а затем быстро охлаждают нейтр. р-р NH_4-фосфата до $< 35°$. Е. Бруцкус

9К132. Получение удобрения с высоким содержанием фосфата мочевины и фосфата калия. Цугэ Тосихиса, Хосои Такуити. [Таки сэйкисё]. Японск. пат. 8379, 17.09.59.—74,9 *г* KCl (62.76% K_2O) растворяют в 222,5 *г* 88%-ной H_3PO_4. Р-р нагревают в течение 1 часа при 130°, после чего охлаждают до 70—80° и добавляют 66 *г* $CO(NH_2)_2$. При этом получают 308,9 *г* твердого удобрения, содержащего N 9,80%, водорастворимой P_2O_5 45,01% и водорастворимой K_2O 15,06%. М. Гусев

9К133. Получение кальцинированного фосфорного удобрения. Уэсуги Синтаро, Араи Сю. [Нобукоси кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2814, 22.04.59.—К 100 ч. флоридской фосфатной руды, содержащей (в %): P_2O_5 31,64, SiO_2 8,87, CaO 45,97, Fe_2O_3 + Al_2O_3 1,53, F 2,01, SO_3 0,78, п. п. п. 7,02, добавляют 22 ч. K_2SO_4, 5 ч. древесного угля и 10 ч. конц. H_2SO_4; массу тщательно перемешивают. К смеси добавляют 14 ч. мазута (что соответствует $\sim 10\%$ от веса всей смеси), снова тщательно перемешивают, гранулируют и прокаливают при 1250°. При этом получают удобрение, содержащее (в %): P_2O_5 общей 30,46, P_2O_5 лимоннорастворимой 30,23 (99,31% от общего содержания P_2O_5), K_2O общей 10,68, K_2O лимоннорастворимой 10,65 (99,68 от общего содержания K_2O). Молярное отношение K_2O/P_2O_5 равно 0,56. М. Гусев

9К134. Способ получения термофосфатов. Smrž Rudolf, Auerhan Jaroslav, Tichý Viliam, **Káčer Ladislav. Spôsob výroby thermofosfátov.** Чехосл. пат. 93262, 15.12.59.—Предлагается получать термофосфаты (ТФ) на крупных теплоцентралях одновременно с произ-вом электроэнергии. Размолотый природный фосфат, смешанный с порошковидным углем и минер. добавками (напр., магнезитовыми отходами, золой), загружают в топки паровых котлов; при сгорании угля смесь нагревается до 1200—1600°. Полученный расплав ТФ отбирают из плавильных камер, быстро охлаждают его водой и гранулируют. На основе флотационного апатитового концентрата (39,4% P_2O_5) получают ТФ, напр., следующего состава (в %): P_2O_5 18, CaO + MgO 40, SiO_2 24,3, R_2O_3 15,2. В. Елинек

9К135. Получение препарата, содержащего соли фосфорной кислоты, для ускорения роста растений. Амагаса Митио, Иноуэ Рокудзо, Огата Юкио, Тоёта Харуо, Умэмура Хироси. [Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8377, 17.09.59.—С целью более быстрого и полного поглощения растениями фосфорных удобрений к последним добавляют в небольшом кол-ве продукт полимеризации окиси этилена с этиленгликолем, имеющий общую ф-лу $HO—CH_2—(CH_2—O—CH_2)_n—CH_2OH$, где $n < 10$. В. Зломанов

9К136. Новый флотационный процесс. Fuchsman Charles H. Novel flotation process. [Columbia—Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2921678, 19.01.60.—Способ предусматривает извлечение KCl из сильвинитовых руд, содержащих 1—10% $CaSO_4$. Флотационную камеру наполовину заполняют насыщ. р-ром KCl—NaCl при т-ре воды 25° с добавлением 453,6 *г* руды, имеющей размер частиц —20 — +35 меш и содержащей 34 ± 2% KCl, 2,2 ± 0,3% водонерастворимых компонентов (в том числе $CaSO_4$) и 64 ± 2% NaCl. Устанавливают различные pH пульпы для каждой из операций флотации добавлением р-ров HCl различной конц-ии. Добавляют 3 *см³* водн. р-ра реагента Armac TD. Содержимое флотационной камеры перемешивают в течение 2 мин. и подвергают аэрации с последующим собиранием пены, которую затем флотируют вторично. При pH пульпы 2,0, 2,5, 3,5 и 7,0 полученный продукт содержит соответственно 96,5, 95,7, 95,0 и 85,0% KCl. Расход реагента Armac TD составляет 227—544 *г/т* руды. И. Денисова

9К137. Получение удобрения. Амацу Хидэо, Симоямада Масадзи, Накадзима Нобору. [Ниссан кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 472, 7.02.59.—К суперфосфату добавляют какое-либо К-удобрение или смесь К-удобрений, или плавленое фосфорное удобрение, содержащее Са и соли щел. металлов и фосфорной к-ты (мол. соотношение $P_2O_5:Na_2O$ (или K_2O) = 1 : 0,3—0,6) и воду. Смесь тщательно перемешивают, гранулируют и сушат. М. Гусев

9К138. Получение синтетических удобрений, содержащих калий, фосфор и азот. Мунэката Хидэдзи. [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4135, 27.05.59.—304 *кг* фосфорита (P_2O_5 37,0%, CaO 50,8%) разлагают 575 *кг* 62%-ной HNO_3. Пульпу обрабатывают ~59 *кг* NH_3 и доводят pH р-ра до 3, а затем концентрируют до содержания < 10% воды и при 100—105° под давл. 1—1,5 *кг/см²* пропускают одновременно 35 *кг* NH_3 и 69 *кг* CO_2. При этом $Ca(NO_3)_2$, содержащийся в реакционной массе, переходит в NH_4NO_3 и $CaCO_3$. К пульпе при тщательном перемешивании добавляют 181 *кг* KCl и сушат смесь. Получают 1000 *кг* удобрения следующего состава (в %): вода 1, NH_4NO_3 44,3, $Ca(H_2PO_4)_2$ 0,2, $CaHPO_4$ 20,3, $Ca_3(PO_4)_2$ 1,2, KCl 16,6, $CaCO_3$ 10,5, SiO_2 и другие примеси 5,9. Общее содержание в продукте (в %) N 15,5, из них аммиачного 7,5 и нитратного 7,75, содержание общей P_2O_5 11,3, водорастворимой P_2O_5 0,1, усвояемой P_2O_5 10,6, водорастворимой K_2O 10,5. М. Гусев

9К139. Способ получения синтетических удобрений, содержащих окись магния. Икэно Рёто, Васио Сигэаки. [Таки сэйдисё]. Японск. пат. 6212, 17.07.59.—К H_3PO_4 или смеси ее с H_2SO_4 добавляют NH_3 в кол-ве несколько меньшем, чем необходимо для нейтр-ции к-ты. К полученной смеси добавляют серпентин или основные Mg-соли. По окончании р-ции к материалу могут быть добавлены также N и K_2O в форме, напр., $(NH_4)_2SO_4$ и K_2SO_4. На основе H_3PO_4, NH_3 и серпентина получают продукт следующего примерного состава (в %): P_2O_5 водорастворимой 12, P_2O_5 лимоннорастворимой 24,7, MgO водорастворимой 1,4, MgO лимоннорастворимой 8,6, общего содержания N 4,2, воды 21,6; отношение лимоннорастворимой MgO к общему ее содержанию 70%. М. Гусев

9К140. Получение удобрения, содержащего кремнекислоту. Мураяма Хин, Киносита Хироси. [Сумитомо киндзоку косан кабусики кайся]. Японск. пат. 6215, 17.07.59.—Исходным сырьем служит гарньерит; при выплавке из последнего металлич. Ni к руде добавляют в качестве сульфирующего агента Na_2SO_4 или Na_2SO_4 и гипс, в качестве флюса — кремень (SiO_2), известняк, плавиковый шпат. Кремень и известняк могут быть заменены частично или полностью Mn- или B-рудами. Смесь плавят при 1350—1400° и получают Ni-штейн. Отходы, полученные при выплавке Ni-штейна, служат удобрениями. Примерный состав удобрения (в %): MgO 23,2, SiO_2 41,5, CaO 14, Na_2O 4,5, MnO 2,4, B_2O_3 1,7. М. Гусев

9К141. Способ обработки жидкостей и гранулирования и кондиционирования твердых веществ. Kelley Joseph A., Ridgeway John L. Method for handling liquid materials and for granulating and conditioning solids. [Zonolite Co.]. Пат. США 2931716, 5.04.60.—Патентуется способ превращения жидких, порошковидных и других материалов в рассыпчатые, зернистые продукты, в частности, содержащие внутрикомплексные соединения микроэлемента Fe. Пример. Смесь 5770 ч. 50%-ного водн. р-ра тетранатрийэтилендиаминтетраацетата, 375 ч. 93,2%-ной H_2SO_4 и 1652 ч. $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ нагревали до растворения твердых в-в. Р-р смешали с 1821 ч. расслоенного вермикулита и сушили смесь при ~150° до влажности 1%. Г. Рабинович

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редактор *В. Д. Матвеев*

9К142. Влияние катализаторов из глин на процесс синтеза бутадиена из этилового спирта. Aleixandre V., Fernandez T. Influence catalytique des differents minéraux argileux sur la synthèse du butadiène à partir de l'éthanol. «Silicates industr.», 1960, 25, № 5, 243—248 (франц.; рез. англ., нем.).—Изучена активность катализаторов дегидратации спирта в бутадиене, приготовленных из смеси каолина, галлоизита или бентонита с MgO. Исследовано влияние кристаллич. структуры, хим. состава, содержания свободного SiO_2 в минералах, а также влияние т-ры, отношения глина : MgO и уд. поверхности. Из бентонита удаляли SiO_2 кипячением в 5%-ном р-ре Na_2CO_3. Для приготовления катализатора осаждали $Mg(OH)_2$ в контакте с глиной сначала аммиаком, а затем Na_2CO_3 из жидкости, отделенной после первого осаждения. Эти два осадка промывали водой до pH 6—7, смешивали, сушили и формовали в таблетки диам. 2—3 *мм*. Отношение глина : MgO = 1 : 0,7—1,7. Таблетки сушили 1 час при 120°, активировали 6 час. при 390—400° в токе воздуха и 1 час при рабочей т-ре > 400°. Наиболее активный катализатор с рабочей т-рой 440° получен из смеси бентонита с MgO. Выход бутадиена возрастает с увеличением содержания MgO в катализаторе до отношения глина : MgO = 1 : 1,3, а затем падает. Отмечено отсутствие связи между уд. поверхностью и активностью. Структура катализатора сильнее влияет на активность, чем уд. поверхность. Свободный кремнезем, вероятно, увеличивает поверхность. Библ. 12 назв. В. Толстогузов

9К143. Катализаторы на основе окиси железа.— Iron oxide catalysts. «Chem. Process» (Engl.), 1960, 6, № 9, 19, 57 (англ.).—Исследована активность и селективность катализаторов на основе окислов железа, применяемых в синтезе Фишера — Тропша. Опыты по оценке активности проводили в реакторах объемом 50 *мл*; общее поведение катализатора изучали в реакторах объемом 500 и 1000 *мл*, однократная загрузка которых составляла 50 и 100 *г* катализатора соответственно. Синтез Фишера — Тропша на различных катализаторах исследовали в реакторе диам. 3 и высотой 8,5 *м*, производительностью 227—364 *л/сутки* жидких продуктов. Опыты проводили при давл. 10 *ати*, отношении H_2 : CO = 0,65—1,2 и т-рах 250—290°. Присутствие SO_3 отравляет катализатор, но при содержании SO_3 в синтез-газе, равном < 0,9%, ее эффект полностью устраняется добавлением к катализатору небольшого кол-ва Ba. Селективность катализатора для произ-ва продуктов с повышенным мол. весом увеличивается при увеличении вес. отношения K_2O/Fe от 0,1 : 100 до 5 : 100, однако при возрастании этого отношения > 2—100 активность катализатора падает. При увеличении отношения кол-ва Fe^{3+} к Fe^{2+} в катализаторе его активность уменьшается и селективность увеличивается. В. Герцовский

9К144. Кобальт-молибденовый катализатор. Blue E. M., Spurlock B. Cobalt-moly catalyst. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 4, 54—59 (англ.).—Исследована очистка сырья платформинга от N, S, олефинов, As, Pb и Si в присутствии катализатора, широко применяемого в нефтепереработке, который содержит (вес.%): CoO 3,5, MoO_3 10,0, Cl 0,04, Fe_2O_3 0,07, Na_2O 0,01, графита 4,0, летучих при 650° (в течение 1 часа) 1,0 и имеет поверхность (по адсорбции N_2) 143 *м²/г* и насыпную плотность 1,02 *г/мл*. До работы катализатор активируют 15 час. при 400° углеводородами, содержащими 0,86% S при давл. 56 *ат*, подаче сырья 2 час$^{-1}$. Катализатор понижает содержание в сырье следующих примесей: N с 0,25% до величины < 0,00001%, S с 0,11% до величины < 0,001%, Pb с 0,1% до < 0,00001% и удаляет полностью As. Примеси Si и кремнеорганич. соединений понижают активность катализатора в основном в лобовом его слое. Емкость катализатора по примесям составляет (в вес.%): As 0,45, Pb 0,9 и Si 2,0. Активность катализатора повышается при повышении т-ры и давления и понижении скорости подачи сырья, но при т-ре > 400° сильно повышается коксообразование и катализатор начинает дегидрировать некоторые нафтены (при этом его

селективность ниже, чем у катализатора платформинга). Катализатор обратимо отравляется при конц-ии CO в газе $\geqslant 0{,}4\%$ и полностью регенерируется от CO продувкой H_2 и от кокса продувкой смеси 1% O_2 и N_2 при т-ре на входе 480° и в слое $\leqslant 560°$. Ю. Голынец

9K145. **Получение никелевых катализаторов.** Такэути Х. «Катаку когё, Chem. Ind. (Japan)», 1960, **11**, № 10, 948—952 (японск.).—Обзор. Получение катализатора Ренея, катализаторов на основе оксалата Ni и других типов Ni-катализаторов. М. Гусев

9K146. **Изменение в структуре и активности катализаторов из платины на окиси алюминия при высокой температуре.** Waters R. F., Peri J. B., John G. S., Seelig H. S. High temperature changes in alumina structure and activity of platinum-alumina catalysts. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 5, 415—416 (англ.).—При 730—954° в токе сухого или влажного воздуха катализатор платформинга, приготовленный на γ-Al_2O_3, сохраняет большую площадь поверхности, медленнее переходит в неактивную α-Al_2O_3 и имеет более высокую каталитич. активность по сравнению с катализатором, приготовленным на η-Al_2O_3. Установлено, что α-Al_2O_3 появляется в γ-Al_2O_3 лишь после понижения площади поверхности последней до 130 *м²/г*. Катализатор с η-Al_2O_3 дезактивируется ранее начала перехода ее в неактивную θ-Al_2O_3. На основе данных электронной микроскопии выведен механизм понижения поверхности катализаторов при высокой т-ре. Библ. 7 назв. Ю. Голынец

9K147. **Комбинированный гидрохимический щелочной способ переработки высококремнистых бокситов на глинозем.** Ни Л. П. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 149—152.—Боксит (после подготовительных операций) выщелачивают оборотными алюминатными р-рами с высоким каустич. модулем (13—14), поступающими из ветви автоклавной обработки красного шлама. Дозировку боксита производят на расчетный модуль 1,8. Выщелачивание производят при конц-ии $Na_2O_{кауст}$ оборотного р-ра 200—240 *г/л*, продолжительности выщелачивания 1—2 часа, т-ре 105°. Полученную пульпу разбавляют и далее разделяют в системе сгустителей. Алюминатный р-р направляют на выделение Al_2O_3 выкручиванием. Красный шлам после промывки поступает на автоклавное выщелачивание оборотными алюминатными р-рами с каустич. модулем 30—35 при конц-ии $Na_2O_{кауст}$ оборотного алюминатного р-ра 350—400 *г/л*, дозировке CaO из расчета мол. отношения $CaO : SiO_2 = 1{,}5$, продолжительности выщелачивания 15 мин. и давл. 30 *атм* (т-ра 250—260°). Дозировку красного шлама производят на получение каустич. модуля алюминатного р-ра 13—14. При этом достигают выхода глинозема 85% от содержания его в красном шламе. Далее автоклавную пульпу разделяют. Автоклавный шлам после промывки подвергают обработке слабыми щел. р-рами ($Na_2O_{кауст}$ 60 *г/л*) с целью регенерации Na_2O. Оптимальные условия регенерации Na_2O: конц-ия исходного р-ра по $Na_2O_{кауст} = 60$ *г/л*, отношение Ж : Т в исходной пульпе 6 : 1, т-ра 100°, продолжительность 12 час. При этих условиях извлекается до 95% Na_2O с получением р-ров, содержащих Na_2O 75 *г/л*. Далее шлам отделяют, промывают и переводят в отвал, а р-р щелочи поступает в оборот. Алюминатный р-р, полученный в результате выщелачивания красного шлама и разбавленный водами от промывки автоклавного шлама с каустич. модулем 13—14 и $Na_2O_{кауст} = 200$—250 *г/л*, частично возвращают в голову процесса на выщелачивание новых порций боксита. Остальная часть его идет на обескремнивание и далее на упарку. Также на упаривание поступает маточный р-р после отделения $Al(OH)_3$, имеющий каустич. модуль 3,5. Упаривание производят до конц-ии по $Na_2O_{кауст} = 500$ *г/л*. Р-ры смешивают и получают р-р с каустич. модулем 5,5—6,5, который поступает на кристаллизацию алюмината натрия. Алюминатную пульпу разделяют. Маточный р-р после отделения алюмината натрия, имеющий каустич. модуль 3,5, возвращают на процесс автоклавного выщелачивания красного шлама. Кристаллы алюмината натрия растворяют в промывной воде от промывки $Al(OH)_3$, и р-р, имеющий каустич. модуль 1,6, после смешивания со сливом сгустителей ветви переработки боксита подвергают выкручиванию для выделения Al_2O_3. Технологич. схема процесса сочетает в себе две гидрохимич. ветви, включающие переработку боксита и красного шлама. В. Борисова

9K148. **Отбеливающие земли РНР.** Ababi V., Silvian S., Golgoţiu T. Contribuţiuní la cunoaşterea pămînturilor decolorante din R. P. R. «An. ştiinţ. Univ. Iaşi», 1959, Sec. 1, № 1, 185—206 (рум.; рез. русск., франц.).—Изучено 16 земель, в основном мергелей и глин, адсорбционные свойства которых сравнивали с бентонитом из Туфэрь-Северина. В естественном состоянии земли мало пригодны для отбеливания (обесцвечивание ниже 39%). После активации отбеливание увеличивается до 57—60% у мергелей Подул Илоаей-Яссы, Север-Яссы и Бучюм-Яссы. Оптимальные условия активации: конц-ия HCl (к-та) 32—48%, продолжительность 3 часа. Нефтепродукты обесцвечиваются многими землями на 80—90% и бентонитом на 96%. Дан состав земель. Библ. 15 назв.

Из резюме авторов

9K149. **Сорбционные свойства феррогеля.** Заблоцкая В. Л. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 11, 2439—2449.—Изучено поглощение ионов молибдена из р-ров феррогелем, образующимся при выделении Mo в виде молибдата аммония из р-ра, полученного растворением ферримолибдата. Выявлена эффективная обменная емкость феррогеля при выделении Mo из р-ров. Вымывание Mo из феррогеля производили аммиачным р-ром при нагревании до 80°, что обеспечивает получение более конц. р-ров. Установлено, что сорбция Mo феррогелем сопровождается образованием аквогидрокомплексов; щелочность р-ров не влияет на динамич. обменную емкость феррогеля. Н. Ширяева

9K150. **Изготовление безводных силикатов серебра.** Thilo Erich, Wodtcke Friedrich. Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Silbersilicaten. [Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin]. Пат. ФРГ 1066192, 17.03.60.—К силикатам щел.-зем. металлов в тонкоизмельченном состоянии добавляют $AgNO_3$ или смесь последнего с нитратами щел. металлов. Смесь нагревают до 200—400° (300°), после чего силикаты щел. или щел.-зем. металлов выщелачиваются водой. Образующиеся безводные силикаты серебра, в частности $Ag_2Si_2O_5$, применяются в качестве высокоактивных катализаторов в р-циях гидратации и дегидратации. Л. Лифшиц

9K151. **Производство катализатора.** Houndry Eugene J. Method for the manufacture of catalysts. [Oxy-Catalyst, Inc.]. Пат. США 2921033, 12.01.60.—Частично гидратированную окись алюминия, содержащую 5—20 вес.% хим. связанной воды, измельчают в колл. мельницах до размера всех частиц $< 40\ \mu$ (50% всех частиц имеют размер 0,01—2 μ), при уд. поверхности 6—6,5 *м²/см³*. К 10 вес. ч. суспензии, содержащей равные объемные кол-ва воды и твердого в-ва, при перемешивании прибавляют 1 вес. ч. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Затем суспензию подсушивают до получения тестообразной консистенции и экструдируют под давл. 35—200 *ат* в таблетки, которые сушат при 200—260° до полного разложения нитратов. Далее повышают т-ру до 260—815°, при этой т-ре таблетки прокаливают несколько часов и медленно охлаждают. Полученный

таблетированный катализатор обладает высокой прочностью на истирание. Вместо Al_2O_3 можно применять окислы Zr, Be, Si и их смеси. Пример. Смесь соосажденных гидратов окисей Al и Si сушат, удаляя механич. связанную воду, и материал, содержащий частично гидратированные окислы Al (12,5%) и Si (87,5%), измельчают на колл. мельнице в присутствии воды. Полученную пасту, содержащую ~30 вес.% твердой фазы, пропускают 7—8 раз через колл. мельницу с миним. зазором между измельчающими поверхностями при скорости вращения поверхностей 20 000 об/мин. Далее массу частично подсушивают до получения тестообразной консистенции и экструдируют через отверстия с диам. ~3 *мм* при давл. 35—56 *ат*. Полученные таблетки сушат 1 ночь на открытом противне, затем 2 часа при 120° и прокаливают 2 часа при 700°.
В. Герцовский

9К152. Получение активных окислов [металлов]. Schober Rolf. Verfahren zur Herstellung von aktiven oxydischen Verbindungen. [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1062224, 7.01.60.—Активные окислы элементов, образующих фтористые комплексы, получают с помощью органич. производных NH_4F, взаимодействующих с исходным окисным сырьем с отщеплением H_2O и амина. Р-цию проводят при повышенной т-ре и давлении в твердой фазе, водн. или органич. р-ре. Образовавшийся органозамещенный фтораммонийный комплекс данного металла при более низкой т-ре реагирует со смесью отщепленных H_2O и амина, давая активный окисел и регенерируя производные NH_4F. Указанное органич. производное NH_4F берут в избытке против теоретически необходимого. Пример. 5 *кг* гидрата Al_2O_3 нагревают 2 часа при перемешивании (до слабого кипения) в 20 *кг* 35%-ного водн. р-ра фтористого метиламмония. При этом в р-р переходит 1,5 *кг* $Al(OH)_3$ в виде комплекса состава $(CH_3NH_3)_3AlF_6$ и одновременно отгоняется смесь 4 *кг* H_2O и 1,8 *кг* CH_3NH_2. Р-р отделяют фильтрацией от избытка $Al(OH)_3$ и вводят в него р-р CH_3NH_2, полученный конденсацией отогнанной смеси. Выпавший гель $Al(OH)_3$ отфильтровывают, промывают и сушат. Полученный продукт имеет уд. поверхность 200 *м²/г*. Фильтрат и промывные воды используют для растворения свежих порций $Al(OH)_3$.
Л. Херсонская

9К153. Катализатор [конверсии углеводородов жирного ряда]. Zimmerschied Wilford J., Rylander Paul N. Catalysis. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2921081, 12.01.60.—ZrO_2 или галогениды циркония обрабатывают при 220—600° (220—350°) в течение 2—8 час. фосфорной к-той, причем в случае применения ZrO_2 берут молярное отношение $Zr:P = 0,2 \div 3,0:1$; для галогенидов циркония берут молярное отношение $Zr:P = 0,2 \div 0,75:1$. При взаимодействии $ZrCl_4$ и H_3PO_4 р-цию проводят при перемешивании, начиная с т-ры ~20° и постепенно повышая т-ру до 60—100° (что сопровождается ровным, контролируемым выделением HCl). При уменьшении кол-ва HCl т-ру поднимают до ~300° и выдерживают до выделения 3,5 молей HCl на 1 моль $ZrCl_4$. Затем из смеси отгоняют остатки HCl. При использовании ZrO_2 к H_3PO_4 прибавляют некоторое кол-во P_2O_5. Пример. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором помещают 98 *г* безводн. H_3PO_4, полученной концентрированием под вакуумом 86%-ной H_3PO_4, и приливают при перемешивании по каплям $ZrCl_4$ до получения молярного отношения $Zr:P = 0,4$. Выделяющиеся пары HCl отгоняют в токе азота и затем нагревают до ~300° 4 часа до прекращения выделения HCl. Полученную тестообразную массу отделяют от жидкой фазы и высушивают. Для испытания 5 *г* полученного катализатора помещают в стальной реактор объемом 250 *см³* вместе с 50—60 *г* пропилена; получают выход жидкого полимера — 75%.
В. Герцовский

9К154. Приготовление окисных хромо-медных [катализаторов]. Cramer Robert H. Preparation of chromia-copper oxide hydrogels. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2910444, 27.10.59.—Гидрогели, содержащие 60—95 вес.% Cr_2O_3 и 5—40 вес.% CuO (являющиеся катализаторами гидрирования, циклизации, алкилирования, гидратации, дегидрирования, карбонилирования, изомеризации и конверсии карбоновых к-т в хлоркислоты действием полигалоидных углеводородов), получают из гидрозолей, имеющих pH > 10 (10—12), которые образуются при сливании водн. р-ров аммиачной соли Cu с pH 7,5—12 с р-ром ацетата Cr, имеющим pH 6,5—10 (соотношение $CH_3COO^-:Cr = 3—1:1$). Золь формуют или выдерживают до затвердевания в течение < 24 час. (< 20 сек.) и сушат. pH водн. р-ров повышают добавлением KOH, LiOH, NaOH, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ или NH_4OH. Пример. Смешивают 15 *мл* 20%-ного водн. NaOH с 25 *мл* водн. р-ра ацетата Cr, содержащего 10,2% Cr_2O_3, имеющего pH 4,8 и соотношение $CH_3COO^-:Cr = 3:1$. Полученный р-р (pH 9) смешивают с 10 *мл* водн. р-ра, содержащего 20% $CuCl_2$ и 11,7% NH_3 (pH 11,3). Полученный гидрозоль имеет pH 10,2 и превращается в гидрогель в течение времени < 10 сек. при 27—32°. Гель сушат на водяной бане до стеклообразного состояния и получают катализатор, содержащий 30,3% CuO и 69,7% Cr_2O_3. Приведены примеры.
Ю. Голынец

9К155. Катализаторы реформинга нефти, состоящие из соединений металлов VI группы периодической системы на носителе η-Al_2O_3. Riblett Earl W., Burton William P., Kaufman Herman S., Lefrancois Philip A. Reforming of a naphtha with a catalyst composite consisting of a group VI metal compound supported on eta-alumina. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2913398, 17.11.59.—Катализатор реформинга состоит из окислов и (или) сульфидов металлов VI группы периодич. системы (MoO_3, Cr_2O_3) и 0,1—10 вес.% SiO_2, нанесенных на носитель из η-Al_2O_3; причем последнего в составе катализатора содержится 60—99% (75—97%). Реформинг проводят при 315—565° (455—510°), давл. 3,5—70 (7—35) *ати*, скорости подачи сырья 0,05—10 (0,25—5) час.$^{-1}$, соотношениях H_2 : сырье = 0,5—30.
Ю. Голынец

9К156. Катализатор из окиси молибдена для конверсии углеводородов. Burton William P., Lefrancois Philip A., Riblett Earl W. Chemical conversion processes using a specially prepared molybdenum oxide catalyst. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2913400, 17.11.59.—При получении катализатора реформинга (MoO_3 на Al_2O_3) в р-р $AlCl_3$ вливают при 20—50° р-р NH_4OH, замещенного аммонийного основания или другой щелочи, сушат гель 6—60 (20—40) час. при 65—200°, взмучивают в воде, перестраивают гель при 40—90° (50—80°) обработкой NH_4OH или другой щелочью в течение времени, достаточного для превращения геля в желеобразный осадок, смешивают с MoO_3, сушат при 65—200° и прокаливают 1—15 (2—8) час. при 590—870° (650—790°). Осадок можно пропитать еще р-ром молибдата NH_4, H_2MoO_4 или ее соли, высушить и прокалить. Сушку можно совместить с прокаливанием. Готовый катализатор активируют прокаливанием в течение 2—10 (3—6) час. при т-ре на 28—140° выше т-ры обычного прокаливания (при 650—760° или выше). Его применяют в р-циях гидрирования, дегидрирования ($C_6H_5NO_2$ в анилин), крекинга, изомеризации, гидрообессеривания, окисления (HNO_3 или N_2H_4 из NH_3, SO_3 из SO_2), ароматизации, циклизации, синтеза углеводородов, деалкилирования, дехлорирования в присутствии H_2 ($CF_2{=}CClF$ из $C_2F_3Cl_3$), полимеризации, дегидроксилирования (крезолов) и гидрирования угля тетралином или декалином. Пример. В р-р 5210 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в 14 *л* воды приливают 4 *л* конц. (28—30%) NH_4OH до pH 6,57 (при 30°), прибавляют 100 *мл* конц. NH_4OH и 4 *л* воды (до pH 7,15

при 30°), перемешивают 1 час, фильтруют, сушат 18 час. при 204°, перемешивают с 14 *л* дистил. воды, прибавляют 140 *мл* конц. NH_4OH до pH 6,82 (при 24°), перемешивают 0,5 час., фильтруют, повторяют промывку по описанной методике еще 10 раз, добиваясь pH после 11-й промывки равной 10,00 (при 23°), промывают 15 *л* воды (pH 9,56, т-ра 23°), промывают 30 *мл* лед. CH_3COOH в 2,06 *л* воды и получают 7369 *г* гелеобразного осадка. Осадок разбавляют р-ром CH_3COOH, содержащим в 82 *мл* р-ра 41 *мл* лед. CH_3COOH, смешивают с р-ром 100 *г* MoO_3 (99%) в 80 *мл* конц. NH_4OH и 300 *мл* дистил. воды, прибавляют 5 *л* воды, перемешивают 15 мин. (pH 6,34 при 23°), сушат 65 час. при 104—110°, размалывают, прокаливают 3 часа при 540°, затем прокаливают еще 3 часа при 650°. При реформинге на этом катализаторе получен выход 81,4% продукта с октановым числом 85. Ю. Голынец

9К157. **Приготовление катализатора, состоящего из окисей кобальта и молибдена на окиси алюминия.** Erickson Henry. Preparation of a cobalt oxidemolybdenum oxide-alumina catalyst. [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2915478, 1.12.59.—При приготовлении катализатора гидрообессеривания (состав: 1—20% CoO и 2—25% MoO_3 на Al_2O_3) смешивают Al_2O_3 и $CoSO_4$ с избытком Na_2CO_3 или же приливают р-р $CoSO_4$ к суспензии Al_2O_3 в р-ре Na_2CO_3, содержащей 10—75% тригидрата Al_2O_3. Полученную суспензию нагревают при т-ре $\geqslant$65° (от 99° до т-ры кипения) до прекращения выделения CO_2, фильтруют, отмывают водой от Na^+ и SO_4^{2-}, пропитывают р-ром молибдата NH_4, формуют, сушат и прокаливают при 425—650°. Al_2O_3 может содержать до 25% промоторов и стабилизаторов: окислов Si, Ti, Zr, Th, B или F. Пример. 45 *кг* Na_2CO_3 растворяют в воде, смешивают с 1065 *кг* гидрата Al_2O_3 (15% тригидрата и 85% аморфной Al_2O_3 или моногидрата), нагревают до кипения и сильно перемешивают. Водн. р-р $CoSO_4$ (32,7% Co) медленно прибавляют к кипящей взвеси, содержащей 8% сухого остатка, перемешивают и нагревают 1 час, фильтруют, отмывают от примесей, сушат при 118°, пропитывают р-ром 100 *кг* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, сушат при 120°, смачивают водой, формуют, сушат при 120° и прокаливают 6 час. при 480° в токе воздуха. Ю. Голынец

9К158. **Приготовление платиновых катализаторов.** Coley John R., Heard Llewellyn. Preparation of platinum catalysts. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2911375, 3.11.59.—При получении катализатора платформинга металлич. Al растворяют в разб. CH_3COOH в присутствии Hg, смешивают полученный гидрозоль с р-ром соединения $Pt(H_2PtCl_6)$, обрабатывают водн. р-ром $(NH_4)_2S$, сушат и прокаливают в токе водорода. Катализатор может содержать 0,1—10% (от веса сухой Al_2O_3) добавок: F^-, Cl^-, окислов бора, Ti, Cr, P, V и др. Пример. Металлич. Al растворяют в разб. уксусной к-те в присутствии металлич. Hg. К 12 *л* гидрозоля (330 *г* сухой Al_2O_3) прибавляют 30 *г* хлорида Pt, осаждают в течение 2 час. добавлением 1,6 *л* формиата NH_4, сушат, прокаливают в токе воздуха и активируют водородом 0,1—10 час. при 260—590° (450—540°) и давл. 0—24,5 *ати*. Ю. Голынец

9К159. **Обработка катализаторов излучением большой мощности.** Noddings C. R., Miller W. E., Engelder Theodore C. Treatment of catalyst materials with high energy radiations. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2905608, 22.09.59.—При проведении процесса дегидрирования при 500—700° (575—650°) олефинов, имеющих 4—6 атомов углерода ($\geqslant$ 4 атомов углерода в ненасыщ. цепи), в сопряженные диены в присутствии Ca- Ni-фосфатного катализатора (с отношением Ca : Ni = 6,5—12 : 1), селективность катализатора периодически или непрерывно (в процессе контактирования) повышают с $\leqslant$70% до 75—95% облучением его γ-лучами Co^{60} с интенсивностью 100—500 000 (100 000—400 000) рентген/час и общей дозой 0,5—20 · 10^6 (2—20 · 10^6) рентген. Катализатор может содержать 0,05—30 (1—5) вес.% окиси Cr. Пример. 150 *мл* отработанного катализатора (98% Ca- Ni-фосфата, 2% Cr_2O_3, соотношение Ca : Ni = 8,2 : 1) в реакторе диам. 25,4 *мм* при 20° облучают в течение 5 час. γ-лучами Co^{60} интенсивностью 393 000 рентген/час при общей дозе 2 · 10^6 рентген. Селективность катализатора по дегидрированию *н*-C_4H_8 при этом увеличивается с величины < 40 до 83%. Ю. Голынец

9К160. **Регенерация отработанного катализатора крекинга.** Helmers Carl J., Turvey Charles R. Method for improving used cracking catalysts. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2921018, 12.01.60.—Катализатор (из активированной глины), потерявший активность и содержащий в качестве вредных примесей следы Fe, Ni, V и тяжелых металлов, регенерируют обычным способом для удаления углеродистых отложений с его поверхности и обрабатывают ~2% (от общего веса катализатора) H_3PO_4. Затем катализатор сушат 18—24 час. при 120—200°, нагревают в атмосфере N_2 при 450—560° и выдерживают его при этой же т-ре в окислительной атмосфере в течение 1—8 час. до полного перехода фосфатов металлов — примесей в мета- или пирофосфаты, которые не являются катализаторными ядами. Пример. Отработанный катализатор из активированной к-той бентонитовой глины импрегнируют H_3PO_4 до получения материала, содержащего 1,9% P, затем сушат 18 час. при 150°, нагревают до 480° в атмосфере N_2 и выдерживают при этой т-ре 1 час на воздухе. В. Герцовский

9К161. **Регенерация алюмоплатинового катализатора.** Thomson William P. Platinum-alumina catalyst regeneration procedure. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2923679, 2.02.60.—Катализатор конверсии углеводородов, содержащих повышенное кол-во серы, потерявший активность в результате закоксовывания поверхности, продувают противотоком (к направлению движения углеводородов) циркулирующими дымовыми газами при давл. 3,5—70 *ати*. При достижении т-ры слоя 315—540° (370°) к циркулирующему сквозь слой газу прибавляют 0,2—2 мол.% кислорода; образующийся при этом фронт горения должен иметь т-ру < 700° (< 570°). При достижении фронтом горения верхней части слоя катализатора, где скапливается S, прибавление кислорода к дымовым газам прекращают; момент достижения фронтом горения верхней части слоя определяют по резкому уменьшению pH воды (которой промываются дымовые газы) до величин < 5. При этом давление в слое уменьшают до атмосферного, к дымовым газам добавляют значительное кол-во кислорода и выжигают остатки кокса и серы из катализатора. Затем давление в слое катализатора повышают до величины, необходимой для процесса конверсии, поднимают т-ру слоя и вводят углеводороды. Пример. При регенерации алюмоплатинового катализатора, содержащего 0,6% Pt, 0,6% Cl и 0,1% S, при достижении фронтом горения верхней части слоя содержание SO_2 в дымовых газах, поступающих на промывку, возрастает с 0,003 до 0,043% и pH промывной воды уменьшается с 6,0 до 2,5. При прекращении подачи кислорода pH быстро становится равным 6,0. Приведена схема установки. В. Герцовский

9К162. **Способ осветления пульп глиноземного производства.** Силина Е. И., Плюшкин М. З., Молочникова Ф. Э., Якубович И. А., Вилянский М. П., Пасхин Н. П. Авт. св. СССР 129649, 1.07.60.—Осветляют пульпу красного шлама глиноземного произ-ва уд. в. 1,256, содержащую (в *г/л*): Al_2O_3 120, $Na_2O_{общ}$ 140, $Na_2O_{кауст}$ 126 и красного шлама 35 *г/л*. В качестве флокулянта применяют синтетич. реагент АМФ-168, представляющий водорастворимые высокомолекулярные соединения полиакриламидного типа. Флокулянт берут в кол-ве 50 *г/т*, т-ра 90°. Н. Ширяева

9К163. Метод борьбы с образованием наростов твердого осадка в производстве глинозема [на поверхностях аппаратуры, соприкасающихся с щелочно-алюминатными растворами]. Van Loenen William F. Method of handling liquors containing scale forming compounds. [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2930677, 29.03.60.—Для уменьшения наростообразования и снижения прочности осадков гидрата и силиката Al покрывают поверхности аппаратуры материалами на основе полиэтилена, тефлона, продукта конденсации эпихлоргидрина с фенолами или другими термопластич. или термореактивными смолами. Приведены примеры. И. Гильденблат

9К164. Очистка гидроокиси алюминия. Bach Heinz. Verfahren zur Reinigung von Tonerdehydrat. Пат. ГДР 18300, 25.02.60.—Гидроокись алюминия растворяют в таком кол-ве р-ра NaOH, чтобы получить в алюминатном р-ре молярное соотношение $Na_2O : Al_2O_3 \simeq 1,4$. Мутный алюминатный р-р охлаждают до 20° и разбавляют водой до плотности 23° Bé, затем отфильтровывают взвешенные в р-ре мелкокристаллич. частицы вместе с примесями. Из осветленного фильтрата выкручивают $Al(OH)_3$ высокой чистоты. Пример. 100 *кг* гидроокиси Al, полученной по способу Байера и содержащей (в %): Fe_2O_3, 0,03, SiO_2 0,02 и TiO_2 0,003 растворяют в открытой емкости при 90—100° в таком кол-ве 40%-ного р-ра NaOH, чтобы получить соотношение $Na_2O : Al_2O_3 = 1,4$. Слабомутный р-р охлаждают до 20°, разбавляют водой до плотности 23° Bé и дают отстояться 24 часа при 25°, после этого фильтруют и собирают фильтрат в фарфоровые или стеклянные емкости. Из фильтрата получают выкручиванием очень чистую $Al(OH)_3$, которая после сушки дает Al_2O_3, содержащую (в %): Fe_2O_3 0,0005, SiO_2 0,0005, Na_2O 0,0001 и TiO_2 0,0001. Л. Херсонская

9К165. Получение водородсодержащей кремнекислоты. Enk Eduard, Nickl Julius. Verfahren zur Herstellung wasserstoffhaltiger Kieselsäure. [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1062228, 7.01.60.—Водородсодержащую кремнекислоту, обладающую восстановительными свойствами, получают гидролизом тонкоизмельченных или разб. р-ров (или газовых смесей) галогенсиланов водой. Разбавление р-ров или газообразных смесей галогенсиланов производят инертными газами или р-рителем, или жидким соединением Si. Воду, участвующую в гидролизе, подают также в виде эмульсий в инертной жидкости. Полученную водородсодержащую кремнекислоту сушат, напр., при помощи органич. или неорганич. осушителей. Пример. При т-ре −10° через жидкий $SiHCl_3$ пропускают сухой H_2. Газовую смесь гидролизуют при 0—10° тонкораспыленной водой, причем оба потока подают с одинаковой скоростью. Частицы кремнекислоты попадают на сито, где их частично отмывают от Cl^-. Окончательную отмывку водой производят при 0—10° в отдельном аппарате. Продукт сушат сухим ацетоном. Л. Херсонская

9К166. Формовка адсорбентов. Hoffman John E. Bonding of adsorbent materials. [Sporlan Valve Co., Inc.]. Пат. США 2914487, 24.11.59.—Пористый фильтрующий и осушающий блок для холодильников состоит из 80—90% (83%) адсорбента (Al_2O_3) и **10—20% (17%)** связывающего состава, полученного смешиванием (в виде р-ра) 86,5—90% силиката Na и <50% (10—13,5%) алюмината Ca, состоящего из моноалюмината, триалюмината или цемента. Состав цемента (в %): CaO 37,9, Al_2O_3 41,3, SiO_2 9,7, MgO 0,82, FeO 4,5, Fe_2O_3 5,0, SO_3 0,22. Полученную массу формуют под давлением в течение нескольких минут и прокаливают 4 часа при 300—500°. Связывающий состав должен иметь пористую структуру, не препятствовать адсорбции и не замазывать поверхность адсорбента. Ю. Голынец

9К167. Получение или регенерация активированного угля. Flesch Wilhelm. Verfahren zur Herstellung oder Wiederbelebung von Aktivkohle. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 973312, 21.01.60.—Исходный материал перед активированием или регенерацией нагревают до красного каления путем пропускания через него нагретого воздуха. Процесс активирования или регенерации проводят в псевдоожиженном слое, причем под решетку, на которую помещается исходный гранулированный материал, подают водяной пар или CO_2; O_2 частично подается также под решетку, а частично — радиально или тангенциально поверх решетки через один или несколько вводов. При этом над решеткой создают псевдоожиженный слой с т-рой 700—950°. Поверх решетки подают такое миним. кол-во O_2, которое исключает шлакование на решетке, происходящее в результате сплавления золы. В процессе одновременно с активированным углем получают высококалорийный горючий газ. Л. Херсонская

9К168. Уплотнение и гранулирование силиката кальция. Atkinson George H. Method of densifying and pelletizing alkaline earth metal silicates. [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2929693, 22.03.60.—Тонкодисперсный аморфный порошок силиката Ca или другого щел.-зем. металла, имеющий поверхность частиц 20—70 $м^2/г$, насыпной вес $\leqslant 240$ $кг/м^3$ и содержание свободной влаги < 8%, засыпают в емкость так, чтобы он занимал 50—90% (75%) ее объема, и перемешивают вращением, качанием или встряхиванием емкости. При этом образуются прочные шарообразные гранулы размером 2—4 *мм*. И. Гильденблат

См. также: Влияние газовой обработки на свойства окисно-хромового катализатора 9Б482. Pt-катализаторы реформинг-процессов 9Б503; для реформинга бензина 9М168. Приготовление Fe-катализаторов 9М321

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

9К169. Топливные элементы. Fuel cells. (Div. Gas and Fuel Chem., Sympos., 13th Meet. Amer. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., Sept. 13th — 18th, 1959). «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 4, 291—310 (англ.)

9К170. Применение кремниевых выпрямителей в электрохимических производствах. Мидзусима Т., Ивасаки Д. «Фудзи дзихо, Fuji Electr. J.», 1960, **33**, № 10, 687—694 (японск.; рез. англ.)

9К171. Удаление карбонатной примеси и карбонатного цемента из пород методом электродиализа. Муравьев В. И., Зарубицкая А. Н. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1960, № 9, 103—113.—Установлено, что применение электродиализа для освобождения пород от карбонатной примеси и цемента дает хорошие результаты. Во всех случаях необходимые минер. компоненты, растворимые в к-тах, при электродиализе с током CO_2 оказались почти не затронутыми процессами растворения. Потеря в-ва как изученных силикатов, так и апатита позволяет применять этот метод, не опасаясь растворения заметных кол-в глинистых минералов, цеолитов и апатита, и накапливать дезагрегированные фракции для их дальнейшего изучения или выделения чистых разностей. Кислотная обработка хлорита, монтмориллонита, сепиолита и каолинита привела к различному растворению этих минералов. Во всех случаях наблюдалась зависимость растворимости от исходной размерности фракции. В наибольшей степени эта зависимость обнаружилась при растворении сепиолита. Размерность исходной фракции оказывает серьезное влияние и на скорость выноса карбонатов. Опытами по очистке минер. смесей и рядом спец. экспери-

ментов по скорости растворения карбонатов установлены оптимальные режимы, осуществление которых дает наибольший эффект при работах по очистке смесей от карбонатного материала. Во всех случаях ток CO_2 в катодную камеру резко ускоряет процесс выноса Ca и Mg. При удалении кальцитовой примеси или кальцитового цемента оптимальной является т-ра 40—50°. В случае доломитовой или магнезитовой примеси оптимальна т-ра 10—15°. В случаях глинисто-карбонатных смесей для удаления 1 *г* кальцита требуется в 1,5—2 раза больше энергии (0,9—1,2 *а-ч*), чем в опытах с карбонатными песчаниками (0,6—0,7 *а-ч*). Такая разница объясняется наличием в глинах больших кол-в растворимых компонентов, в значительной мере повышающих проводимость системы и являющихся как бы «внутренним шунтом». Кроме того, непрерывное энергичное перемешивание взвеси с карбонатными и кварцевыми зернами приводит к сильному измельчению кальцита и поступлению в суспензию больших кол-в тонкодисперсного карбонатного материала. На скорость очистки породы от карбонатной примеси влияет также конструкция камеры. Сборку электродиализатора следует производить таким образом, чтобы анодная сетка была прижата к мембране, поскольку максим. доля падения напряжения приходится на анодную камеру. Следует оговориться, что в случае засорения образца сульфатами или галоидами анод должен быть удален от мембраны, так как образующийся на нем атомарный хлор и HCl или H_2SO_4 разрушительно действуют на мембрану. При удалении анода от мембраны на нее действуют и уже разбавленные к-ты, не вызывающие быстрого разрушения целлофана, пергамента или коллодиевой пленки. Катодная сетка всегда должна быть несколько удалена от мембраны, так как образование карбонатных солей на катоде может привести к припаю мембраны и к образованию в ней трещин. В целях удобства периодич. очистки катода целесообразно применять погруженный электрод, удаляемый без разборки системы. Высокая проводимость системы при загрузке в центральную камеру карбонатных образцов позволяет вести опыты при силах тока $\geqslant$ 300—400 *ма*, не повышая напряжения более 200—300 *в*. При таких режимах необходимо применение холодильников, так как установка довольно быстро разогревается до т-ры кипения. Из резюме авторов

9К172. О влиянии ионов кальция на работу хлорного электролизера с ртутным катодом. Волков Г. И., Изосенков Р. И. «Хим. пром-сть», 1960, № 7, 562—564.—На лабор. модели горизонтального электролизера с Hg-катодом проверена возможность работы на рассоле, содержащем 1,9 *г/л* Ca. Показано, что присутствие Ca в рассоле с pH 3—10 не приводит к нарушению процесса электролиза. Присутствие Fe (3 *мг/л*) даже в кислом рассоле, содержащем Ca, вызывает усиленное выделение H_2 на Hg-катоде. При работе на рассоле, содержащем Ca, рекомендуется принимать меры к тому, чтобы в рассол не попадали соли Fe.

Из резюме авторов

9К173. Об испытаниях износа графитовых анодов при электролизе водных растворов. Часть II. Электролитический износ и однородность графитовых анодов. Noda Tokiti, Satoi Keiichi, Shibuya Takeo. «Тансо, Carbons», 1960, 8, № 1, 10—18 (японск.; рез. англ.).—9 образцов промышленных анодов разрезались на части размером 5 × 10 × 100 *мм* с длинной стороной в направлении выдавливания (НВ) анода при его изготовлении и части размером 5 × 10 × *l* *мм* с направлением *l*, перпендикулярным НВ. Измерялось электрич. сопротивление и износ графита при электролизе в 4 н. р-ре NaOH. Не было обнаружено прямой связи между износом анодов и их однородностью, оценивавшейся по величине электрич. сопротивления. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 20, 81677.

Г. Волков

9К174. Расчет термического коэффициента фреоновой холодильной установки для получения жидкого хлора. Ирнэ Киити. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, 4, № 5, 65—72 (японск.)

9К175. Электролиз в черной металлургии. Стендер В. В. «КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР», 1960, № 10, 66—70 (рез. каз.).—Даны некоторые рекомендации по электролитич. получению чистых металлов (Cr, Mn, Fe) и сочетанию металлургии с хим. произ-вом. Библ. 24 назв. М. М.

9К176. Точная голтовка. Enyedy Ralph F. Precise barrel finishing. «Metal Finish.», 1960, 58, № 8, 54—59 (англ.).—Общие сведения о размерах и форме зерен абразивов, применяемых для обработки труднодоступных участков поверхности, применение в качестве абразива мягких металлов, полировка до высокого блеска, типы барабанов и абразивов и т. п. Часть 1 см. РЖХим, 1961, 5К160. Ю. Аронсон

9К177. Контроль концентрации кислоты при травлении. Расчет и регулирование концентрации (в об.%). Mandel G. N. Acid dip concentration control. Calculation and adjustment of percent by volume. «Metal Finish.», 1960, 58, № 5, 56—58 (англ.)

9К178. Наводороживание сталей при травлении и электролитической обработке. Trägårdh Uno. Fragilisation de l'acier par l'hydrogene au cours du décapage et du revêtement électrolytique. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 5. 177—184 (франц.)

9К179. Применение электролитического полирования в промышленности. Mondon R. Le polissage électrolytique industriel et ses applications en mécanique à l'exclusion des engrenages. «Groupem. avancem. méc. industr.», 1960, № 1, 13—25 (франц.)

9К180. Факторы, влияющие на процесс твердого анодирования. Йосимура О., Сатомура А., Амано Р., Ито Р. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal. Finish. Soc. Japan», 1960, 11, № 8, 292—297 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние т-ры (—5 — +10°), D_a (2—4 *а/дм²*), составов сплава и р-ров на качество пленок, получаемых при анодировании сплавов Al (61S, 24S, силумин, AC4B) в р-рах состава (в *г/л*): I. H_2SO_4 100, $H_2C_2O_4$ 15; II. H_2SO_4 380, $H_2C_2O_4$ 10. Установлено, что формирование пленки идет тем легче, чем выше т-ра р-ра, ниже D_a и менее концентрированный р-р.

Из резюме авторов

9К181. Методы уплотнения анодных пленок на алюминии. Herrmann E. Dichten von anodischen Oxydschichten auf Aluminium. «Galvanotechnik», 1960, 51, № 12, 616—621 (нем.).—Обзор патентов. Рассмотрены различные методы уплотнения. Библ. 63 назв.

М. М.

9К182. Нанесение гальванических покрытий на поверхность изделий. Технология нанесения комбинированных покрытий (медь-никель-хром). Strauch A. Oberflächenbehandlung durch galvanotechnische Verfahren. Verfahren zur Vorbehandlung und zur Abscheidung von Kupfer — Nickel — Chrom — Niederschlägen. «Technik», 1960, 15, № 8, 535—538 (нем.).—Обзор различных методов предварительной обработки поверхности перед Cu-Ni-Cr-покрытием. Приведены условия нанесения покрытия. С. Фиргер

9К183. О хромовых покрытиях. Fishlock D. J. Restoring confidence in chromium plating. «Metalwork. Product.», 1960, 104, № 14, 601—607 (англ.).—Описан процесс декоративного хромирования (Cu-Ni-Cr). Приводятся оптимальные толщины Ni и Cr при покрытии стальных изделий и изделий из сплавов Zn, описываются магнитные и термо-электрич. методы измерения толщины покрытий. В. Казаков

9К184. Нанесение гальванических покрытий на изделия из титана. Mladenović Sreten. Galvanske prevlake na titanu. «Zašt. mater.», 1960, 8, № 6, 256—259 (сербо-хорв.).—Рассматриваются свойства Ti, области

его применения и способы электролитич. меднения, хромирования и никелирования. В. Левинсон

9К185. **Нанесение гальванических покрытий на низколегированные стали.** Niedermeyer Otto. Über das Galvanisieren niedrig legierter Stähle. «Metalloberfläche», 1960, **14**, № 9, 285 (нем.).—Рассматриваются условия обработки стали, содержащей (в %): C 0,22—0,29, Si 0,15—0,35, Mn 0,50—0,80, Cr 0,90—1,2, Mo 0,13—0,25, перед покрытием Ni-Cr. Дается несколько методов обработки, один из которых состоит в следующем: очистка в трихлорэтилене, обезжиривание венской известью, анодное обезжиривание в течение 1 мин. при т-ре 80—85°, промывка, декапирование в 10%-ной H_2SO_4, промывка, никелирование и хромирование. Автор рекомендует при покрытии труб из этой стали применять внутренние аноды. С. Фиргер

9К186. **Нанесение гальванических покрытий на изделия из мягкой стали (Качественные признаки, требования и гарантии).** Hartung K.-H. Das Galvanisieren von weichem Stahl (Gütemerkmale, Anforderungen und Gewährleistungen). «Galvanotechnik», 1960, **51**, № 12, 592—605 (нем.).—Рассматривается изготовление стальных листов и ленты и возникновение дефектов, влияющих на качество гальванич. покрытий.

А. Козьминский

9К187. **Электрохимическое осаждение металлов на стекле и фарфоре.** Крыжановский Б. П., Кузнецов А. Я., Третьяков Д. Н. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 12, 2795—2796.—На поверхности керамич. изделий (стекло, фаянс, фарфор и т. д.) создают пленку SnO_2, уд. поверхностное сопротивление которой $\leqslant 5—20$ *ом*. Затем изделие закрепляется в оправе, обрабатывается 0,2 н. р-ром NaOH при т-ре ~18—20° и погружается в электролит в качестве катода. Описаны условия осаждения Cu, Ni, Cr, Cd, Ag.

М. М.

9К188. **Влияние марганца при электроосаждении цинка.** Стендер В. В., Кирьяков Г. Э., Вахидов Р. С. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 10, 2238—2245.—Установлено, что коррозия Zn в стандартном электролите (60 *г/л* Zn + 100 *г/л* H_2SO_4) замедляется при конц-ии $MnO_2 \geqslant 0,1$ *г/л* и усиливается в присутствии MnO_4^-. Присутствие $MnSO_4$ (до 20 *г/л*) практически не влияет на процесс электроосаждения Zn. MnO_2 (<5 *г/л*) благотворно влияет на электроосаждение Zn из загрязненных электролитов, уменьшая вредное действие примесей: Sb, Cu, Ni, Pb и др. При конц-ии >5 *г/л* MnO_2 уменьшает $BT_к$ Zn на 4—5%, но улучшает качество осадка (как поверхностноактивная добавка). $BT_к$ Zn в присутствии MnO_4^- при высоких т-рах и низких $D_к$ сильно снижается; но вместе с этим MnO_4^- (в кол-ве 0,3—0,5 *г/л*) снижает отрицательное влияние металлич. примесей. Р. А.

9К189. **Цинкование полых стальных гильз. Некоторые подробности нанесения покрытий на внутреннюю и внешнюю поверхность.** Bache H. J., Robinson R. F. C. Zinc plating of steel shell cases. Some details of practice for plating internally and externally. «Metal Finish. J.», 1960, 6, № 67, 265—272 (англ.).—Описывается технология цинкования стальных гильз, включающая щел. обезжиривание с применением воздушного перемешивания (ВП), травление в H_2SO_4, анодное обезжиривание, декапирование в H_2SO_4, цинкование в цианистом электролите с ВП, пассивацию. Электролит цинкования перед работой очищался добавлением Zn-пыли, активированного угля и Na_2S (с последующей фильтрацией). Гильзы монтировались на подвесках с внутренними анодами (ВА); так как толщина наружного покрытия была 10 μ, а внутреннего 5 μ, то D_a ВА составляла $1/2$ D_a внешних. ВА были сделаны из Ni, для очистки электролита от Ni^{2+} часть его циркулирует через бак очистки, куда добавлялась Zn-пыль, и фильтр. Показано, что даже без очистки от Ni^{2+} содержание его в ванне цинкования достигает 0,3 *г/л* лишь за несколько лет работы. ВП практически не влияет на карбонизацию цианистого электролита.

А. Скундин

9К190. **Электроосаждение алюминия на металлы.** Mladenović Sreten. Elektrolitičko prevlaçenje metala aluminijumom. «Zašt. mater.», 1960, 8, № 7-8, 320—322 (сербо-хорв.).—Обзор. Кратко рассмотрены методы электроосаждения Al (из расплавов и р-ров органич. в-в). Библ. 5 назв. М. М.

9К191. **Исследование электроосаждения железа из триэтаноламинового электролита.** Накагава А. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 5, 185—189 (японск.; рез. англ.).—Электролит содержит $Fe_2(SO_4)_3$, NaOH и триэтаноламин (I). Методами электрофореза на бумаге и исследованием спектра поглощения установлено наличие в электролите анионного трехзарядного комплекса (2 моля I + + 1 моль Fe^{3+}). Т-ра 20—25°; $D_к$ = 0,5—10 *а/дм²*; $BT_к \leqslant 20\%$; осадки — блестящие; обладают хорошим сцеплением с основой. См. также РЖХим, 1961, 6К161.

Из резюме автора

9К192. **Никелирование закаливающихся нержавеющих сталей.** Scott Bruce E. Direct nickel plating of hardenable stainless steel. «Metal Finish.», 1960, **58**, № 11, 48—52 (англ.).—С целью защиты лопастей роторов компрессоров воздушных реактивных двигателей от коррозии выбиралась наиболее подходящая методика никелирования лопастей из сульфаминового электролита и изучалось влияние никелирования на свойства основного металла (сталь 410). Перед никелированием детали активировались обработкой в течение 2 мин. в р-ре HCl (или в конц. к-те при ~20°, или в 50%-ной при 49—54°), в сульфаминовом электролите никелирования (pH ~1) и загружались в ванну никелирования под током. Первоначально $D_к$ = = 0,67 *а/см²*; затем снижалась до 0,167 *а/см²*. После никелирования детали отжигались при 195° в течение 30 мин. Как показали испытания механич. и коррозионных свойств никелированных деталей, применение никелирования значительно повышает устойчивость работы лопастей. Ф. Новик

9К193. **Электроосаждение сплавов никель-вольфрам из пирофосфатного электролита.** Vasu K. I., Rama Char T. L. Electrodeposition of nickel-tungsten alloys from the pyrophosphate bath. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **BC19**, № 10, B413—B414 (англ.).—Установлена возможность получения качеств. осадков Ni-W (47—94% Ni) из ванны состава в (молях): Ni 0,025—0,038, W 0,005—0,75, пирофосфат 0,0625—0,95, лимоннокислый аммоний 0,05; pH 7,7—10; т-ра 30—90°; $D_к$ = = 3 *а/дм²*; аноды — Pt; $BT_к$ = 5—74%. Содержание Ni в осадке увеличивается с увеличением конц-ии Ni в р-ре, $D_к$ и pH и уменьшается с возрастанием конц-ии W в р-ре и перемешиванием р-ра. $BT_к$ уменьшается с увеличением содержания W в сплаве. Блеск осадков увеличивается при введении в электролит желатины и *п*-оксиазобензола. При добавке в р-р пирофосфатов Cu, Zn, Sn, Fe и Co возможно осаждение тройных сплавов.

М. М.

9К194. **Заметки об отделке металлов. Контроль ванны никелирования.** Mohler J. B. Finishing pointers. Control of watts nickel baths. «Metal Finish.», 1959, **57**, № 12, 74 (англ.).—Предлагается быстрый метод контроля электролита Уатта путем определения уд. веса р-ра. К. Беляева

9К195. **Прецизионный прибор для измерения толщины гальванических покрытий методом электролитического растворения.** Mathur P. B. A precision instrument for testing the thickness of electroplates by electrolytic stripping method. «Plating», 1960, **47**, № 11, 1274—1276 (англ.).—Описанный ранее прибор (РЖХим,

1960, № 1, 1830) для определения толщины покрытий применен для покрытий на разных подложках и приспособлен к работе с различными *D*. А. Скундин

9К196. **Взаимодействие электроосажденного никеля с ферроксильным раствором.** Кониси С. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 6, 210—213 (японск.; рез. англ.).—Исследован механизм растворения Ni в р-ре $K_3Fe(CN)_6$. Установлено, что $K_3Fe(CN)_6$ действует как окислитель и в присутствии NaCl растворяет Ni с образованием ферро- и феррицианида: $2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow 2Fe(CN)_6^{4-}$; $Ni \rightarrow Ni^{2+}$. Окислительные свойства $K_3Fe(CN)_6$ в этом случае более сильны, чем окислительные свойства O_2, растворенного в р-ре. Из резюме автора

9К197. **Измерение внутренних напряжений электролитических осадков.** Касэ Х. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 7, 259—263 (японск.; рез. англ.).—Метод измерения внутренних напряжений (ВН) Ni-осадков основан на изменении электрич. сопротивления проволочного катода. Установлено, что Ni-осадки из сульфаматного электролита обладают ВН растяжения и что осадки с низкими ВН обладают высокой твердостью. Блескообразователи первого класса уменьшают ВН осадков, а добавка бензо-нафталин-сульфоната Na увеличивает ВН. При добавлении $NiCl_2$ к сульфаматному электролиту ВН осадков можно уменьшить до 0. Некоторые блескообразователи первого класса в сочетании с другими добавками уменьшают ВН осадков. Из резюме автора

9К198. **Прибор для измерения внутренних напряжений электролитических осадков.** Кониси С. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 7, 263—268 (японск.; рез. англ.).—Используя усовершенствованный контрактометр Бреннера и Сендероффа, были измерены внутренние напряжения Ni-осадков из ванны Уатта. Установлено, что точность измерений составляет ±5%. Зависимость между увеличением толщины осадков и уменьшением внутренних напряжений (ВН) объясняется увеличением размера зерна осадков. ВН незначительно зависит от металла подложки (сталь, медь, латунь). Установлена зависимость ВН от способа обработки поверхности спирали. Из резюме автора

9К199. **Современные методы отделки металлов в Европе.** Marino Daniel A. Metal finishing in Europe today. «Metal Finish.», 1959, **57**, № 12, 54—58 (англ.).—Краткое описание гальванич. цехов машиностроительных з-дов различных европейских стран. К. Беляева

9К200. **Производство и применение магния.** Tangen Th. A. Fremstilling og anvendelse av magnesium. «Tekn. ukebl.», 1960, **107**, № 20, 430—431 (норв.).—Рассмотрены методы получения Mg (в том числе электролиз расплава) и области его применения. М. Тойкка

9К201. **Динамика хлора и магния при электролизе расплавленных хлоридов.** Укше Е. А., Полякова Г. В., Медвецкая Г. А. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 10, 2279—2284.—Изучение работы водн. гидродинамич. модели магниевой ячейки, построенной на основании полученного критериального уравнения, показало, что существующая конструкция ячейки характеризуется заметным проскоком газа в катодное пространство и заносом капель металла в анодное. Установлен факт существования бурлящего слоя, увеличение толщины которого препятствует заносу капель в анодное пространство. Из резюме авторов

9К202. **Электролитический метод получения металлического циркония.** Craiu Viorica, Anghel Paula, Călușaru A. Obținerea electrolitică a zirconiului metalic. «Rev. chim.» (RPR), 1960, **11**, № 9, 509—514 (рум.).—Подробно исследован способ получения металлич. Zr из смеси расплавов K_2ZrF_6 — NaCl в атмосфере чистого аргона. Изучалась зависимость ВТ от $D_к$ (250—600 *а/дм²*), т-ры (800—900°), соотношения K_2ZrF_6/NaCl (1/1—1/4), времени электролиза (1—2¼ часа), формы и природы катода. Оптимальные условия электролиза: $D_к = 360$ *а/дм²*, т-ра 800—850°, K_2ZrF_6/NaCl = ½, время электролиза 2 часа 15 мин., катод Ni. Чистота Zr — 99,9%, содержание Hf ~0,01%. Рентгенографич. анализ не показал наличия газовых включений в полученном Zr. Я. Матлис

9К203. **Ионообменная очистка щелочных рассолов от тяжелых металлов.** Sucharda Jaroslav, Štamberg Jiři, Rahm Jan. Způsob čištění alkalických solanek selektivními měniči iontu od těžkých kovu. Чехосл. пат. 91138, 15.07.59.—Примеси металлов (Fe, Ni, Co, Cr, Cu, V, Ti, Mn, Ca, Mg и Hg) выделяют из рассола с помощью ионного обмена. Предлагается применение селективных ионитов с активной —SH-группой. Возникшие меркаптиды металлов прочно удерживаются на смоле и затем разрушаются 20%-ным р-ром Na_2S при 30—100°. Отмывка может контролироваться, визуально-темные шарики смолы с удалением Hg светлеют. Ионообменная мощность ионита 200 *мг* Hg/*мл* влажного ионита. Л. Херсонская

9К204. **Ускорение осаждения примесей при очистке раствора поваренной соли для получения электролитическим путем едкого натра.** Нагатэ Митикадзу, Иидзима Токудзо, Самэдзима Ясуси. [Канэфути кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2274, 9.04.59.—К р-ру NaCl, содержащему в виде примесей MgO и CaO, добавляют небольшое кол-во Na_2SiO_3 и понижают pH р-ра до <8. После этого к р-ру добавляют NaOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 или их смесь. Смесь хорошо перемешивают и оставляют в покое на 1,5 мин. Пример. Взяли два р-ра NaCl с pH 9,2. Один р-р содержал 750 *мг/л* MgO и 480 *мг/л* CaO, второй — 190 *мг/л* MgO и 155 *мг/л* CaO. Каждый из этих р-ров разлили в 4 пробирки. В 2 пробирках pH р-ров соответственно довели до 3 и 7 и добавили к ним Na_2SiO_3 из расчета, чтобы содержание Si в этих р-рах равнялось 10 *мг/л*. В 3-й пробирке pH р-ра повысили до 9,8, осадили из р-ра частично примеси и добавили Na_2SiO_3 из расчета, чтобы содержание Si в р-ре также равнялось 10 *мг/л*. Р-р в 4-й пробирке оставили без изменения. Пробирки поместили в термостат с т-рой 50° и добавили в них NaOH и Na_2CO_3, то и другое в кол-ве, эквивалентном содержанию в р-рах ионов Mg и Ca. В пробирках 1-й, 2-й и 3-й р-р хорошо перемешивали в течение 0,5 мин., а в 4-й — в течение 5 мин. После этого налили в мерные стаканы по 100 *см³* каждого из р-ров (высотой 20 *см*) и оставили их в покое в термостате. В результате в первых 2 пробирках спустя 30 мин. осаждение примесей полностью закончилось и верхний осветленный слой р-ров был совершенно чистым и прозрачным. В 3-й и 4-й пробирках р-р имел мутно-белый цвет и небольшое кол-во не осевших взвешенных в р-ре MgO и CaO. В. Зломанов

9К205. **Способ электролиза растворов хлоридов щелочных металлов.** Согомонян М. С., Манафов Б. М., Клица Э. Л., Волков Г. И., Свердлов Р. Ш. Авт. св. СССР 128853, 15.05.60.—Способ электролиза р-ров в горизонтальных ваннах с Hg-катодом при высокой скорости движения рассола с выводом последнего из ванны отличается тем, что с целью экономии электроэнергии вывод рассола из ванны осуществляется на уровне более низком, чем положение верхнего края анода в момент его наибольшего износа. Из резюме авторов

9К206. **Устройство для распределения ртути в электролизере для электролиза поваренной соли с жидким ртутным катодом, стекающим в виде тонкой плёнки.** Йокота Норииуки, Токуда Синго [Осака сода кабусики кайся]. Японск. пат. 2661, 20.04.59.—Желез-

ная вертикальная катодная пластинка, по которой стекает в виде тонкой пленки Hg, с целью предупреждения образования при электролизе водорода покрывается, за исключением той ее части, которая должна контактировать с Hg, каким-либо электроизоляционным материалом, напр. резиной. На одном уровне с пластинкой, под некоторым углом к ней устанавливается пластинка из Ni, Fe или какого-либо другого металла, смачиваемого Hg, покрытая частично изоляционным материалом. В верхней части угла, образуемого пластинками, устанавливается колбочка с небольшим отверстием в дне, по которому стекает Hg. М. Гусев

9К207. **Аппарат типа суперцентрифуги для получения щелочи электролитическим методом с применением жидкого ртутного катода.** Сугияма Микио. Японск. пат. 2310, 11.04.59.—Установка состоит из 2 вертикальных соосных труб: внутренней и внешней. Ртуть и р-р NaCl поступают в электролизер и по мере электролиза поднимаются вверх. Cl_2, образующийся на Pt-аноде, в результате вращения внутренней трубки и образующейся при этом центробежной силы сразу же отделяется от электролита и выводится по трубопроводу в верхней части установки. Амальгама поступает в разлагатель (кольцевое пространство между внутренней трубой и внешней), ртуть возвращается в процесс. М. Гусев

9К208. **Электролизер с циркулирующим жидким ртутным катодом, применяемый для получения щелочи.** Кавакими Масуо. Японск. пат. 2311, 11.04.59.—Электролизер, имеющий форму полого цилиндра из пластмассы, кольцевой перегородкой делится на две кольцевые камеры: камеру А для образования амальгамы и камеру В для ее разложения. В камере А установлен полый графитовый анод, имеющий форму перевернутой воронки. В верхней части анода имеется резервуар для Hg, для изоляции ванны от атмосферы резервуар покрыт колпаком. Внутри полого анода на вращающейся оси установлена лопастная мешалка, которая помещается внутри центральной трубы, расположенной в нижней части электролизера. В камеру В заливают электролит (водн. р-р NaCl или какого-либо другого соединения хлора), в камеру А заливают р-р щелочи и помещают железный катод. М. Гусев

9К209. **Электролизер с ртутным катодом для электролиза растворов солей щелочных металлов.** Йосида Сэйдзи, Тэрадзава Сетаро, Сиракам и Осаму, Фудзиока Сёго. [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 2115, 9.04.59.—Описан электролизер для электролиза р-ров солей щел. металлов с разлагателем амальгамы. Электролизер представляет собой дискообразный резервуар с крышкой и конусообразным дном. Внутри электролизера на вертикальной оси вращается стальной диск, выше которого на определенном расстоянии от верхней поверхности его находятся неподвижные графитовые аноды, укрепленные на стержнях. Катодом служит стальной диск, смачиваемый Hg. Электролит поступает по патрубку в крышке электролизера; газ, образующийся в процессе электролиза, удаляется по патрубку в верхней части крышки. Описан вариант многоэтажного расположения подобных электролизеров. М. Гусев

9К210. **Внутренняя футеровка электролизеров для получения каустической соды с жидким ртутным катодом.** Сака Такэо, Наватари Масаси, Хата Юкио, Сакакибара Кабатаро, Савада Ясухиса, Укаи Мунэёси, Хонда Хисаси. [Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7915, 8.09.59.—Внутренняя поверхность стальных стенок электролизера футеруется виниловой смолой. В качестве связки используют р-р смеси синтетич. каучука с фенольной смолой в метилэтилкетоне. Футеровка электролизера виниловыми смолами дает возможность увеличить мощность электролизера при тех же размерах его с 6000—8000 *а* до 30000—50000 *а* и уменьшить на 3—5% ширину электролизера. Покрытие из виниловых смол обладает лучшим сцеплением со стенками электролизера, чем покрытие из эбонитовой резины. М. Гусева

9К211. **Усовершенствование многоячейковых ванн.** Edwards George Ernest. Improvements in or relating to multi-electrolytic cells. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 845043, 17.08.60.—Патентуется конструкция многоячейковых биполярных ванн для электролизера р-ра NaCl с целью получения хлора, гипохлорита или хлората. Отличительным признаком конструкции является применение между ячейками разделительных перегородок из Ti, служащих для передачи тока от ячейки к ячейке. Ti-перегородки имеют с одной стороны выступы, которыми прижимаются к катодной сетке. С другой стороны к Ti-листам присоединяются аноды следующей ячейки. Аноды могут быть из Ti, покрытого платиновыми металлами, или из графита, прижимаемого к Ti-листу накладками. Для улучшения контакта между графитом и Ti могут применяться промежуточные металлич. слои, напр. из Pt или Cu. В последнем случае графит должен быть пропитан для предотвращения коррозии Cu. Предлагаемая конструкция позволяет получать хлор и каустик с напряжением 2,9 *в* при D = 1,5 *ка/м*^{2}. Г. Волков

9К212. **Получение надсерной кислоты и ее солей путем электролиза сульфатов щелочных металлов.** Окада Тацудзо, Йосидзава Сиро, Хинэ Фумио. Японск. пат. 3872, 18.04.60.—В качестве электролита используют р-ры сульфатов щел. металлов, в качестве анода — металлы с высоким перенапряжением кислорода, напр. Pt, PbO_2. В результате электролиза получают амальгаму или же едкие щелочи и H_2SO_4 и одновременно $H_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_8$. Пример. В камеру электролизера с Hg-катодом заливают анолит состава (в *г/л*): H_2SO_4 220, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 120, NaCl 10; в катодную — р-р $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 240—250 *г/л*. В качестве анода используют Pt-пластинку площадью 1,0 *дм*^{2}, $D_а$ 150 *а/дм*^{2}, $D_к$ 42 *а/дм*^{2}, напряжение на ванне 5,6 *в*, т-ра анолита 7—12°, т-ра католита 15—20°. В результате электролиза получают в анодной камере р-р состава (в *г/л*): H_2SO_4 190—200, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 40—50, NaCl 10, $Na_2S_2O_8$ 60—65; в катодной камере р-р $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 210—220 *г/л*. Приведена схема электролизера. В. Зломанов

9К213. **Хроматирование алюминия.** Russell William S., Van Vliet James L. Aluminum chromating process. Пат. США 2928763, 15.03.60.—Для хроматирования изделий из Al и его сплавов предлагается р-р состава (в *г/л*): PO_4^{3-} 5—150, CrO_3 2,5—62, Al^{3+} 1—55, F^- 2,5—123; pH 0,8—1,5. Пленка имеет хорошее сцепление с основой и обладает высокими защитными свойствами. Пример состава р-ра (в %): PO_4^{3-} 14,5, Al^{3+} 5,3, Cr^{3+} 3,7, CrO_3 3,3, F^- 10,5; pH = = 1,05; F^-/CrO_3 = 3,2. Т-ра р-ра 50°; время обработки 4 мин. М. М.

9К214. **Нанесение гальванических покрытий на детали из сплавов молибдена.** Beach John G., Schaer Clenn R. Electroplated articles having molybdenum base metal. [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2928169, 15.03.60.—Для повышения устойчивости гальванически покрытых молибденовых деталей против окисления при повышенных т-рах (авторы считают, что окисление вызывается диффузией Mo через защитное покрытие на поверхность) предлагается наносить на них трехслойное покрытие Cr-Au-Cr. Детали нагревают (в атмосфере H_2 при 980°), затем травят химически (10 сек., 3 ч. HNO_3 : 1 ч. H_2O), электрохимически (2 мин., 100 *г/л* CrO_3 + 10 *г/л* $Na_2Cr_2O_7$; $D_а$ = = 38 *а/дм*^{2}; 87,2°), снова химически (15%-ный р-р

HCl) и хромируют ($D_к = 98$ *а/дм²*, т-ра 87,2°) на толщину 12,7 μ. Cr-покрытие травят в 15%-ной HCl (29,5°) и наносят Au-покрытие из р-ра состава (в *г/л*): $KAu(CN)_2$ 40, $KCN_{своб}$ 29, тартрат K 40, KOH 3, K_2CO_3 10, pH 12,0, при $D_к = 0,54—1,08$ *а/дм²* и т-ре 54,4°. На слой Au снова осаждают слой Cr толщиной 76,2—127 μ из стандартного электролита (250 *г/л* $CrO_3 + 2,5 H_2SO_4$) при $D_к = 81$ *а/дм²* и т-ре 87,2°. Исследования под микроскопом показали, что диффузия при нагреве вызывает образование сплавов Mo-Cr и Cr-Au, причем Mo относительно легко диффундирует через первый слой Cr, но образовавшийся сплав Cr-Au эффективно тормозит диффузию Mo по направлению к поверхности так, что Mo не проникает в верхний слой Cr, что существенно снижает окисление Mo при повышенных т-рах. Н. Алпатова

9К215. Блескообразующая добавка. Robinson Richard S. Brightening agent for electroplating. [John A. Manning Paper Co., Inc.]. Пат. США 2932610, 12.04.60.—В кислые и цианистые электролиты для осаждения Ag, Cu, Cd, Ni в целях получения пластичных осадков, обладающих высоким блеском, предлагается вводить 0,1—1 *г/л* добавки, содержащей растительный клей. $D_к = 1—12$ *а/дм²*. Добавка вводится в ванну в виде водн. суспензии и представляет собой продукт спец. обработки семян «okra pod» (растение из семейства мальвовых). М. М.

9К216. Электроосаждение кадмия. Strauss Simon W., Vlannes Peppino N. Process for electrodeposition of cadmium. Пат. США 2938840, 31.05.60.—С целью уменьшения наводороживания изделий при кадмировании предложено проводить кадмирование в р-ре $(CH_3COO)_2Cd$ (40 вес.%) в метаноле. Содержание H_2O в электролите ⩽5 вес.%; $D_к = 0,7—3$ *а/дм²*; т-ра —70 — +20° (оптимально от —10 до +10°). Ванна выполнена из стекла, резины или пластмассы и охлаждается снаружи (напр., жидким CO_2). Аноды — Cd. М. М.

9К217. Электроосаждение алюминия на другие металлы. Schickner William C. Process of electroplating metals with aluminum. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2934478, 26.04.60.—В целях получения качественного Al-покрытия, обладающего хорошим сцеплением с поверхностью U (топливный элемент), последний предлагается покрыть слоем Ni и затем обработать в 30%-ном р-ре стеарата $CrCl_3$ в изопропиловом спирте и в к-те насыщ. ряда (олеиновой, лауриловой и т. д.). Затем осаждают Al из р-ра состава (в *г/л*): $AlCl_3$ 322, LiH 6, этиловый эфир — до 1 *л*. Т-ра 20—32°; $D_к = 1—5$ *а/дм²*; электролиз ведут в атмосфере N_2. М. М.

9К218. Термическая обработка гальванических покрытий сплавами W-Co, W-Fe или W-Ni (с содержанием W >40%). Исида Такэо, Йосиока Сёдзо, Мидзуно Кацудзо, Кудо Тосиюки. Японск. пат. 5261, 25.06.59 (японск.).—Сплав W-Co (~50% W) получают из электролита состава (в *г/л*): Na_2WO_4 60, $CoSO_4$ 20, $Na_3C_6H_6O_7$ 60, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ 10; т-ра >70°; pH ~8. pH регулируют добавками H_2SO_4 или NH_4OH. При получении сплавов W-Fe или W-Ni в электролит вместо $CoSO_4$ вводят $FeSO_4$ или $NiSO_4$. Полученное покрытие в течение часа нагревают в атмосфере CO_2 при ~1000°. Покрытие обладает твердостью 1100—1400 *кг/мм²* и высокими защитными свойствами. В. Зломанов

9К219. Нанесение гальванических покрытий на проволоку и металлические ленты. Кобаяси Сигэси. Японск. пат. 7707, 3.09.59.—Описана конструкция электролизера. Приведены схемы расчета скорости подачи ленты и $D_к$. М. Гусев

См. также: Источники тока 9Б379, 9Б579. Рассеивающая способность электролитов 9Б573. Структура электроосажденных сплавов Cu-Sn 9Б370. Электроосаждение: Cu и Ni 9Б574; сплавов Cr 9Б575. Наводороживание Fe 9Б589. Получение бора 9В2. Отделение Zn от Cu электролизом с Hg-катодом 9Д50. Определение Cd в металлич. покрытиях 9Д74. Получение H_2 и O_2 электролизом 9К114. Анодное окисление Nb 9Б582—9Б583; Ta 9Б585. Электролиз $POCl_3$ и $SOCl_2$ 9В75. Цилиндрич. электролизер с тангенциальным притоком электролита 9Е30

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. П. Горелкина, А. С. Пантелеев*

9К220. Научные проблемы в области химии и технологии силикатов. Budnikow P. P. Probleme der Wissenschaft auf dem Gebiet der Chemie und Technologie der Silikate. «Silikattechnik», 1960, 11, № 10, 450—453 (нем.).—Подведены итоги исследовательской работы в области химии и технологии силикатов и намечены основные направления на будущее. В области химии и технологии цемента — изучение свойств клинкерных минералов, синтезированных в чистом виде; процессов, сопровождающих образование клинкера; поведение цементов под действием агрессивной среды и т. п. Необходимо работать над синтезом минералов, стойких к действию высоких т-р и сверхзвуковых скоростей газового потока. Освещены некоторые вопросы строения силикатных материалов. Отмечается важность повышения прочности электрофарфоровых изделий, исследований в области монокристаллов, многокомпонентных систем, изучение состава жидкой фазы при получении клинкера. Особое значение имеют исследования в области строения стекла, изучение связи строения стекла с его свойствами и процессов стеклообразования и кристаллизации в многокомпонентных силикатных системах. Особое значение имеет синтез стеклокристаллич. в-в с высокими физ.-технич. свойствами. И. Явиц

9К221. Кинетика реакций в системе CaO — SiO_2 в присутствии катализаторов. Bereczky Andreas. Reaktionskinetik des Systems CaO — SiO_2 in Anwesenheit von Katalysatoren. «Silikattechnik», 1960, 11, № 10, 474—475 (нем.).—Смеси кварца и карбоната кальция, соответствующие составам CS, C_3S_2, C_2S и C_3S, обжигались при 900, 1000, 1100, 1200, 1300° в течение 30, 60 и 120 мин. Рентгенографически определялись силикаты кальция, образующиеся в твердой фазе в этих условиях. Р-ции протекают наиболее быстро в смесях с наибольшим содержанием извести. При увеличении поверхности исходного кварца с 1800 до 2300 *см²/г* степень связывания извести возрастала с 70 до 100%. Между полнотой р-ции и сроком термич. обработки зависимость не прямолинейная. Кварциты с тонкой структурой и кристобалит быстрее реагируют, чем кварцевый песок. В присутствии катализаторов LiCl, NaF, CaF_2, $CaCl_2$ р-ции ускоряются. Дифференциальные термограммы выявляют образование новых кристаллич. фаз при 920—925° еще неизвестного состава. CaF_2 не ускоряет образования C_3S в твердой фазе, но имеются другие более активные катализаторы, которые следует применять при <1200°. А. Говоров

9К222. Соединения $NaF \cdot BeF_2 \cdot 3ThF_4$ и $NaF \cdot BeF_2 \cdot 3UF_4$. Thoma R. E., Weaver C. F., Friedman H. A., Harris L. A. The compounds $NaF \cdot BeF_2 \cdot 3ThF_4$ and $NaF \cdot BeF_2 \cdot 3UF_4$. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 11, 608—609 (англ.).—Изучены некоторые

составы в системах $NaF-BeF_2-ThF_4$ и $NaF-BeF_2-UF_4$, прилегающие к составу, содержащему (в мол.%): NaF 20, BeF_2 20 и ThF_4 или UF_4 60. В обеих системах найдены хим. соединения с мол. отношением 1:1:3 ($NaF \cdot BeF_2 \cdot ThF_4$ и $NaF \cdot BeF_2 \cdot UF_4$). Соединение $NaF \cdot BeF_2 \cdot 3ThF_4$ плавится с разложением при 745°, причем образуется твердый р-р на основе ThF_4 и жидкости. Соединение обладает тетрагональной решеткой с параметрами $a = 11{,}82\ kX$, $c = 10{,}29\ kX$. Кристаллы этого соединения бесцветные; показатели преломления равны $\omega = 1{,}544$, $\varepsilon = 1{,}552$; кристаллы одноосные положительные. Соединение $NaF \cdot BeF_2 \cdot 3UF_4$ плавится при 548° с образованием UF_4 и жидкости. Кристаллич. решетка этого соединения тетрагональная с параметрами $a = 11{,}61$, $c = 10{,}12\ kX$. Кристаллы одноосные, положительные, зеленого цвета с показателями преломления $\omega = 1{,}598$, $\varepsilon = 1{,}608$. Оба соединения изоструктурны. В. Кушаковский

9К223. Летучесть бинарных расплавов силиката и бората свинца. Hirayama Chikara. Volatility of lead silicate and lead borate binary melts. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 10, 505—509 (англ.).—Изучено испарение окиси свинца из расплавов силиката и бората свинца, содержащих >71 вес.% PbO. В качестве исходных материалов использовали PbO и борную к-ту марки «ЧДА» и SiO_2, содержащую 99,9% основного в-ва. Скорость испарения PbO определяли весовым методом; образцы нагревали в платиновом тигле в стеклянной трубе, в которой создавали требуемое давление. Скорость испарения определяли в интервале 750—900° (т-ру контролировали с точностью ±4°) при давл. 0,05—10 *мм* рт. ст. Изменение скорости испарения во времени подчиняется ур-нию: $V_t = ke^{-at}$, где V_t — скорость испарения после нагревания в течение времени t, k — первоначальная скорость, a — постоянная величина. Скорость испарения PbO из расплава силиката немного выше, чем таковая из расплава бората. При уменьшении внешнего давления с 10 до 0,1—0,05 *мм* рт. ст. скорость испарения при 750° возрастает с 0,06 до 14%. Скорость испарения PbO определяется скоростью диффузии последней через расплав. Давление паров PbO при 900° оценено равным 0,2 *мм* рт. ст. В. Кушаковский

9К224. Усовершенствование методов исследований равновесных систем при высоких температурах. Insley H., Thoma R. E., Jr, Friedman H. L., Weaver C. F. Améliorations des méthodes de détermination des équilibres de phases à haute température dans les systèmes céramiques et associés. «Bull. Soc. franç. céram.», 1960, № 48, 57—62. Discuss., 62 (франц.; рез. англ., нем.).—В национальной лаборатории в Oak Ridge разработаны методы исследований равновесных систем, дающие более точные результаты в меньшие сроки, чем обычно. Эти методы применялись в исследованиях систем с фторидами U, Th, Zr и щелочей. В частности описывается печь, обеспечивающая нагрев исследуемой смеси в пределах 200—1150°. Смесь набивается в никелевую трубку длиной 9 *см* и диам. 0,25 *см*, в которой имеется до 28 отделений. Одновременно нагреваются до 4 отделений, которые затем отдельно падают в ванну с маслом. Возможно устанавливать температурные перепады в печи и закалять одновременно образцы нескольких отделений трубки, соответствующие разным т-рам перепада. Благодаря этой установке стало возможным исследовать ряд сложных диаграмм, как $NaF-ZrF_4$; UF_4-ZrF_4; $NaF-ZrF_4-UF_4$; $LiF-BeF_2-ThF_4$; $LiF-UF_4-ThF_4$. А. Говоров

9К225. Метод снятия инфракрасного спектра с порошкообразного материала и его применение к полевым шпатам и разновидностям SiO_2. Scholze H., Franz H. Eine Methode zur Aufnahme von Ultrarot-Spektren von körnigem Material und ihre Anwendung auf einige Feldspäte und SiO_2-Varietäten. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, 37, № 9, 420—423 (нем.; рез. англ., франц.).—Описан метод исследования порошкообразных материалов с помощью ИК-спектроскопии. Приводятся ИК-спектрограммы для 3 разновидностей полевого шпата — адуляра, санидина и микроклина, показывающие различное содержание в них воды в виде групп OH, которое может быть определено количественно. В ИК-спектрограммах разновидностей SiO_2 — опала, гиалита и енгидроса также имеются большие кол-ва воды. С. Туманов

9К226. Влияние структуры и текстуры на свойства слоистых минералов. Kiefer Ch. Wechselwirkung zwischen Struktur und Textur auf die Eigenschaften der blättrigen Minerale. «Keram. Z.», 1960, 12, № 10, 576—579 (нем.).—Минералы в крупных кристаллах всегда более стабильны, чем минералы того же вида в микрокристаллах. Понижение стабильности вследствие помола тем значительнее, чем менее стабильна решетка минерала. Интересный пример дают хлориты, крупнокристаллич. форма которых (клинохлор) дегидратируется при высоких т-рах, а при более низких т-рах — после помола или в выветренном тонкодисперсном состоянии. Хим. активность также меньше у макрокристаллич. форм, чем у микрокристаллич.: так, остатки дегидратации антигорита, реагируя между собой при дальнейшем нагреве, дают экзотермич. эффект ~800°, значительно более сильный у молотого или природно тонкодисперсного антигорита, чем у крупнокристаллич. При переходе от стабильных к менее стабильным формам уменьшается расширение и увеличивается усадка минералов при нагреве. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5К229. А. Говоров

9К227. Сущность минералогического анализа глин. Harkort H. Wesen und Sinn der Tonmineralanalyse. «Euro-Ceramic», 1960, 10, № 7, 207—210 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Кратко излагаются различные методы, применяемые для определения минералогич. состава глин: дифференциальный термич. анализ, термогравиметрич. анализ, динамич. дифференциальная калориметрия, дилатометрич. анализ, дилатометрия предварительно обожженных глинистых образцов, наблюдения в нагревательном микроскопе. Определение минералогич. состава позволяет в некоторой мере предвидеть технологич. свойства глин. А. Говоров

9К228. Спекание Еленинского каолина в зависимости от температуры его обжига и добавки окислов MgO, CaO, Fe_2O_3, TiO_2, Na_2O и K_2O. Мамыкин П. С., Семкина Н. В. «Тр. Вост. ин-та огнеупоров», 1959, вып. I, 34—39.—Изучалось влияние на спекание отмученного каолина Еленинского месторождения следующих окислов: Na_2O, K_2O, MgO, CaO, Fe_2O_3 и TiO_2; первые два вводились в виде спеков, остальные в виде химически чистых окислов. Добавки в расчете на окислы вводились в кол-ве 0,5; 1,0; 1,5 и 2%. В процессе спекания часть добавок активизируют и углубляют процесс спекания (Na_2O, K_2O, TiO_2), другие тормозят его (CaO, MgO). Для повышения степени спекания необходима диффузия катиона добавки внутрь кристаллич. решетки и образование промежуточных соединений, разрушающих решетку, или твердых растворов, ее активизирующих Г. Геращенко

9К229. Каолины Домбаровского и Архангельского месторождений. Дьячкова З. С., Диесперова М. И. «Тр. Вост. ин-та огнеупоров», 1959, вып. I, 20—33.—Хим., гранулометрич. и минералогич. составы, огнеупорность и физ.-керамич. свойства каолинов Домбаровского и Архангельского месторождений. Г. Геращенко

9К230. Использование глин Банси в производстве огнеупоров. Seth S. N., Bhatia B. B., Parikh K. H. Utilization of Bansi clay in the manufacture of refractories. «Trans. Indian Ceram. Soc.», 1959, 18, № 3-4, 81—86 (англ.).—Близ деревни Банси (Уттар-Прадеш, округ

Мирзапур, Индия) обнаружено крупное месторождение глиноподобного непластичного материала, белого до желтого цвета, огнеупорностью 1650—1710°, среднего хим. состава (в вес.%): SiO_2 62, Al_2O_3 32, Fe_2O_3 0,4—1,1, п.п.п. 2—3,7. Из «глины» Банси были изготовлены сухим прессованием брикеты 51 × 51 × × 110 *мм* и обожжены на 1450°, а также из смесей 75—90% глины Банси с добавкой 25—10% огнеупорной глины Джаббалпор были сделаны брикеты пластичным способом и обожжены на 1250—1400°. Полученные образцы имели огнеупорность 1670—1710° и весьма высокую пористость (28—35%). Глина Банси признана пригодной для произ-ва шамотных огнеупоров для средних т-р. Работы по снижению пористости изделий из нее продолжаются. С. Глебов

9К231. **Изменение связующей способности бентонитов при нагревании.** Горшков А. А., Мархасев Б. И. В сб. «Бентонитовые глины Украины». 4. Киев, АН УССР, 1960, 83—86.—Устойчивость против необратимой дегидратации является важным показателем свойств бентонитов и глин литейного произ-ва. Из исследованных глин наибольшую устойчивость по отношению к шамотизации показали часов-ярская глина и огланлинский бентонит, наименьшую — горбский бентонит и пятихатская глина. Предложены оптимальные т-ры сушки бентонитов и глин перед размолом. Из резюме авторов

9К232. **Месторождение пегматита близ Тиршенройта.** Reumann O. Das Tirschenreuther «Pegmatit»-Vorkommen. «Keram. Z.», 1960, **12**, № 10, 572—575 (нем.).—Месторождение является крупным поставщиком пегматита, каолина и отходов их обогащения в виде песка, богатого слюдой. Эти виды сырья находят широкое применение в керамич. пром-сти. Приводятся минералогич., хим., гранулометрич. составы, а также керамич. свойства. А. Говоров

9К233. **Минералогические исследования тонких частиц песка месторождения Neuhaus.** Wiegmann Joachim, Kranz Günter, Horte Carl Heinz. Mineralogische Untersuchungen an den Feinstanteilen des Neuhäuser Sandes. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 10, 460—462 (нем.).—Песок (П) состоит из (в %): кварца 70, полевого шпата 25 и небольшого кол-ва глинистых материалов. П содержит 20—25% тонких частиц размером 63 μ, которые можно удалить флотацией. Тонкие фракции П подвергали минералогич. изучению в целях определения целесообразного их использования. Установлено, что тонкая фракция П состоит главным образом из слюдоподобного минерала, к которому в малых кол-вах примешаны полевой шпат, каолинит, кварц и минерал монтмориллонитового типа. Окраска тонкой фракции при обжиге в окислительной среде при 1000° светло-кремовая и при 1200° светло-серая. Сходство тонкой фракции П со слюдой из Sarospatak'а (Венгрия) позволяет ее применять во многих керамич. массах, к черепку которых не предъявляется требований высокой белизны. С. Туманов

9К234. **Извлечение различных минералов из песков штата Керала (Индия).** Somnay J. Y. Recovery of economic minerals from Kerala sands. «J. Mines, Metals and Fuels», 1960, 8, № 7, 49—56 (англ.)

9К235. **Плавиковый шпат в Индии и его обогащение.** Raman P. V., Narayanan P. I. A. Fluorspar and its beneficiation. «Blast Furnace and Steel Plant», 1960, **48**, № 10, 1045—1050 (англ.).—Описаны месторождения и запасы плавикового шпата в Индии, а также характеристика отдельных его сортов и наиболее целесообразные методы их обогащения. А. Павлович

См. также: О кристаллич. структуре муллита 9Б155. Вермикулит, его свойства, распространение и применение 9Г20. Спектральное определение B в SiO_2 9Д121. Быстрый метод определения основных компонентов силикатных пород 9Д138. Спектральный анализ кремнеземистых огнеупоров 9Д144

Керамика

Редакторы *В. В. Аутко, С. В. Глебов, С. И. Горелкина*

9К236. **Современная технология керамики. Часть 5. Непластичные компоненты керамических масс.** Dale A. J. Modern ceramic practice. Part 5. Non-plastics in ceramic body mixes. «Ceramics», 1960, **11**, № 140, 46, 48, 51—52, 55—56 (англ.).—Роль непластичных компонентов керамич. масс: уменьшение клейкости масс, воздействие на усадку и на пористость, ограничение скорости оплавления, уменьшение деформаций при сушке и обжиге, воздействие на коэф. расширения изделий и т. д. Краткий обзор обычно применяемых минералов и их кристаллоструктурные особенности. Часть 4(б) см. РЖХим, 1961, 7К303. А. Говоров

9К237. **Перспективы увеличения производства доломита в пятилетнем плане.** Wanior Gotfryd. Perspektywy rozwoju produkcji dolomitu w planie pięcioletnim. «Wiadom. hutn.», 1960, **16**, № 10, 316—319 (польск.)

9К238. **Значение стеклообразующей фазы в формировании керамического черепка и цементного клинкера.** Пономарев И. Ф. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.-Л., АН СССР, 1960, 405—406. Дискус., 415—417

9К239. **Соотношение между составом кирпичных глин и их поведением при обжиге.** Nurse R. W. The relationship between the constitution of brickmaking clays and firing properties. «Clay Minerals Bull.», 1960, **4**, № 23, 127—133 (англ.).—При определении механич. свойств и абсорбции 7 образцов глин разного происхождения с определенным минералогич. и хим. составом, обожженных до разных т-р (в пределах 850—1150°), установлено отсутствие связи между этими свойствами глин и их минералогич. составом. Отклонения от нормального хода кривых на диаграммах изменения объемов при обжиге под нагрузкой объясняются выделением CO_2 и разложением Fe_2O_3. Н. Б.

9К240. **Новые электроизоляционные материалы.** Hahn L. Neue elektrische Isolierstoffe. «Technik», 1960, **15**, № 12, 781—785 (нем.).—Обзор. Библ. 7 назв.

9К241. **Зависимость механической прочности необожженного фарфора от его влажности.** Cyganowicz Kazimierz. Mechaniczna wytrzymałość masy porcelanowej w stanie surowym w zależności od jej wilgotności. «Szkło i ceram.», 1960, **11**, № 11, 331—335 (2 обл.) (польск.; рез. англ., русск., франц.).—Результаты определения механич. прочности необожженного фарфора 2 марок, каолина и глины в зависимости от кол-ва воды затворения и содержания гигроскопич. влаги. Из резюме автора

9К242. **Причины дефектов в производстве электротехнического фарфора и их устранение.** Vlachovský Otto. Závady vyskytujúce sa pri výrobe elektrotechnického porcelánu, ich príčiny a odstránenie. «Sklář a keramik», 1960, **10**, № 11, 295—302 (словацк.; рез. русск., англ., нем.).

9К243. **Измерение величины натяжений в техническом фарфоре. Измерение удара и колебаний в высоковольтных распределительных устройствах.** Picard K. H. Strain — gauge measurements on technical porcelains. Shock and vibration measurements on the porcelain of high-voltage switchgear. «Philips Serv. Sci. and Ind.», 1960, **7**, № 3, 84—88 (англ.; рез. франц., нем.).—Во время работы высоковольтных выключателей механич. нагрузка на выключатель состоит из нормально действующей нагрузки и дополнительной, вызываемой вибрацией и ударами в системе. Эти дополнительные нагрузки легко могут быть заглушены,

если ясны причины их возникновения. Устранение их является необходимым не только для надежности работы распределительных устройств, но и их экономичности. Описывается пример, когда ударная нагрузка на фарфоровый изолятор с $\sigma_{макс} = 81$ *кг/см²* была снижена до $\sigma = 20$ *кг/см²*. За последние 5 лет подобные измерения для высоковольтных выключателей стали стандартно-типовыми на предприятиях Сименса-Шуккерта. Дается краткое описание произ-ва этих измерений и применяемой аппаратуры.
С. Туманов

9К244. **Как обжигать стеатитовую керамику.** Koch William J. How steatite ceramics are fired. «Ceram. Ind.», 1960, 75, № 3, 112—114, 126—127, 134 (англ.).— Обжиг стеатитовой керамики должен быть исключительно точным процессом. Для получения изделий, отвечающих высоким требованиям радиоэлектроники как в отношении электрич. свойств, так и в отношении размеров, при проведении обжига отклонения т-ры от установленной по режиму должны быть минимальными. Учитывая малый интервал спекания стеатитовых масс, при разработке режима обжига и его проведении должны быть приняты во внимание все факторы, оказывающие влияние на процесс получения стеатитовых изделий. Так, важно знать тип использованного талька; распределение частиц по размерам в тальке, оказывающее влияние на огневую усадку масс; метод оформления изделий и др. Обжиг стеатитовых изделий обычно проводится в туннельных печах. Приведена типичная кривая обжига стеатита в туннельных печах и рассмотрены основные физ.-хим. процессы, протекающие при спекании стеатитовых масс на различных переделах обжига. Общая продолжительность обжига стеатита составляет 9,5 час. Максим. т-ра обжига — 1260°, но она может быть равной и 1138 и 1315° в зависимости от кол-ва и типа использованного талька, а также от кол-ва и типа флюсующих окислов. Указывается, что колебания максим. т-ры не должны превышать ½ пирометрич. конуса. Отмечается, что для сохранения мелкокристаллич. структуры процесс охлаждения сначала проводится с большой скоростью, а затем существенно замедляется.
Г. Масленникова

9К245. **Изготовление изделий тонкой керамики из окиси бериллия.** Pump Karl, Entreß Kurt. Herstellung feinkeramischer Erzeugnisse aus Berylliumoxyd. «Silikattechnik», 1960, 11, № 10, 463—464 (нем.).— Изготовление литых изделий из BeO до сих пор представляет значительные трудности. Прежде всего надо исходить из очень чистой окиси с содержанием ⩾99% BeO, так как загрязнения снижают интервал спекания BeO и т-ру его плавления. Перед тонким помолом рекомендуется BeO прокалить при 1600° и затем спек раздробить до величины зерна в 1 *мм*. Тонкий помол производится в шаровой мельнице, футерованной каучуком, шарами из BeO в течение 10 час. с добавкой 0,5% органич. пластификатора и 0,5% минерализатора. pH шликера должно быть ~7. Сушка тонкостенных изделий производится ИК-лучами и толстостенных — горячим воздухом. Для обжига применяют высокотемпературные печи с корундовой футеровкой. Отмечается недостаток этих печей, дающих возгон корунда, осаждающийся на изделиях. До 300° изделия нагревают медленно, затем в течение 20 час. т-ру поднимают до 1820° с выдержкой при ней в течение 1—2 час. Охлаждение производится относительно быстро. BeO при высоких т-рах энергично реагирует с Al_2O_3, поэтому в качестве подставок применяют бомзы из ZrO_2. Заметная усадка изделий начинается с 1350°. Черепок из BeO в отличие от зинтеркорунда имеет газовые включения, что отрицательно отражается на его механич. прочности. Прочности на изгиб, сжатие и разрыв у изделий из BeO значительно ниже таковых из других окислов, но зато они обладают лучшими термич. свойствами. Как электроизоляционный материал BeO годен для высоких т-р.
С. Туманов

9К246. **Микроструктура керамики из спекшейся окиси бериллия.** Ryshkewitch E. Microstructure of sintered beryllia. «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1960, 59, № 8, 303—314 (англ.).—Представлен ряд микрофотографий, показывающих зависимость микроструктуры керамики из спрессованного порошка окиси бериллия (97—99% BeO), обожженного при 1900—1920°, от содержания примесей, условий прессования, гранулометрич. состава, условий обжига.
А. Говоров

9К247. **Электрические свойства свинцово-бариевых ниобатов и подобных им материалов.** Baxter P., Hellicar N. J. Electrical properties of lead-barium niobates and associated materials. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 11, 578—583 (англ.).—Изучены электрич. свойства материалов в системе ниобат свинца — ниобат бария. Материалы с особенно интересными свойствами получены при содержании 25—50 мол.% ниобата бария. Материалы, содержащие 40—45 мол.% ниобата бария, имеют проницаемость, равную 1500, и радиальный электромеханич. коэф. связи >0,35. Однако точка Кюри этих материалов лежит ~250°. Это миним. величина точки Кюри в изучаемой системе. Более высокие значения точки Кюри сопутствуют более низким значениям проницаемости и коэф. связи. Изучено влияние добавок на свойства ниобата свинца и показано, что стронциево-бариевые ниобаты являются более слабыми ферроэлектриками при комнатной т-ре, чем свинцово-бариевые.
В. Кушаковский

9К248. **Соединение $BaTiGe_3O_9$.** Robbins C. R. The compound $BaTiGe_3O_9$. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 11, 610 (англ.).—Повторно изучено соединение $BaTiGe_3O_9$, которое, согласно Гольдшмидту (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., 184—90, 1931 г.), изоструктурно бенитоиту $BaTiSi_3O_9$ и имеет следующие параметры решетки: $a = 6{,}72 \pm 0{,}01\ kX$; $c = 9{,}70 \pm \pm 0{,}02\ kX$; $c/a = 1{,}443$; $Z = 2$. Для синтеза соединений использовали стехиометрич. смесь реагентов $BaCO_3$, TiO_2, GeO_2, которые по степени чистоты отвечали марке «ХЧ». Из смеси под давл. 1050 *кг/см²* прессовали диски, которые обжигали при 600 и 1000° в течение 24 час. с промежуточным измельчением и повторным прессованием. Нагревание образцов >1000° проводили в запаянной платиновой капсуле для предотвращения испарения GeO_2. Обнаружено, что соединение $BaTiGe_3O_9$ стабильно в температурном интервале 1132—1235±10°. Выше и ниже указанной т-ры происходит диссоциация соединения с образованием фазы $BaGe_{4-x}Ti_xO_9$ (где $x < 1$) и неидентифицированной фазы. Кристаллы $BaTiGe_3O_9$ пластинчатые с неправильными краями, одноосные, положительные с показателями преломления $\varepsilon = 1{,}886$ и $\omega = 1{,}838 (\pm 0{,}003)$. Рентгенограммы, полученные при комнатной т-ре, идентифицированы на основе гексагональной ячейки с $a = 11{,}73\ kX$, $c = 10{,}02\ kX$ и $c/a = 0{,}8542$. Рентгеновская плотность равна 4,54 *г/см³* и $Z = 6$. При комнатной т-ре $BaTiGe_3O_9$ не изоструктурно $BaTiSi_3O_9$. Высокотемпературные рентгенографич. исследования при 1160±20° показали, что в температурном интервале стабильности описываемое соединение изоструктурно $BaTiSi_3O_9$ и расчеты на основе решетки бенитоита дают следующие значения параметров: $a = 6{,}8 kX$; $c = 10{,}04\ kX$.
В. Кушаковский

9К249. **Некоторые керамические диэлектрики с очень низким температурным коэффициентом емкости.** Marzullo S., Bunting E. N. Some ceramic dielectrics with a very low temperature coefficient of capacitance. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 11, 609 (англ.).—В системах $MgO - La_2O_3 - TiO_2$ и $MgO - Nd_2O_3 - TiO_2$ найдены новые материалы с очень небольшим (10—50 миллионных частей на градус) изме-

нением диэлектрич. константы с т-рой в интервале —40 +200°. Эти составы содержат приблизительно равное кол-во TiO_2 и редкоземельного окисла и 5—10 вес.% MgO. Для изготовления образцов использовали рутил 99,5% чистоты, карбонат магния 99,5% чистоты, окись лантана 98% чистоты, причем основные примеси составляли вода и CO_2, и окись неодима 99% чистоты. Образцы обжигали при 1200—1375°. В системе $MgO - La_2O_3 - TiO_2$ температурный коэф. в температурном интервале —40 +200° изменяется от ±10 до +50 миллионных долей на градус; величина диэлектрич. константы при 25° равна в зависимости от состава 30—48. В системе $MgO - Nd_2O_3 - TiO_2$ температурный коэф. изменяется в тем же интервале т-р от —20 до +40 миллионных долей на градус; диэлектрич. постоянная при 25° равна 24—38. В. К.

9К250. **Рентгеновское изучение фазовых переходов в ферроэлектрике $PbNb_2O_6$ в подобных материалах.** Subbarao E. C. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $PbNb_2O_6$ and related materials. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 9, 439—442 (англ.).—Изучались фазовые переходы рентгеновским и дилатометрич. методами у $PbNb_2O_6$ и в составах типа $Pb_{1+x}(B_xNb_{1-x})_2O_6$, где B — Ti^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, при нагревании образцов до т-ры 650°. Образцы были изготовлены обычным керамич. методом из соответствующих окислов высокой степени чистоты. Т-ра обжига образцов 1230—1330°. У всех образцов при нагревании параметры решетки *a* и *c* расширяются, а *b* сжимается линейно до т-ры Кюри, при т-ре Кюри *a* и *c* расширяются незначительно, а *b* резко сжимается, что приводит к общему уменьшению объема элементарной ячейки на ~0,27%, происходит фазовый переход из орторомбич. структуры в тетрагональную. У составов типа $Pb_{1+x}(B_xNb_{1-x})_2O_6$, кроме того, наблюдаются дополнительные фазовые изменения (при более или менее заметном расширении) при т-ре 300—450° (в зависимости от состава). Такие же фазовые изменения наблюдаются и у $PbNb_2O_6$ при отклонении от стехиометрич. состава в ту или другую сторону на 1%. Измерение диэлектрич. постоянной в зависимости от т-ры показывает у всех образцов только один пик, соответствующий т-ре Кюри. И. Ермакова

9К251. **Метод измерения диэлектрической постоянной ферроэлектрической керамики в S-диапазоне частот.** Sharpe C. B., Brockus C. G. Method for measuring the dielectric constant of ferroelectric ceramics at S-band frequencies. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 6, 302—305 (англ.).—Описан метод комплексного измерения диэлектрич. постоянных ферроэлектрич. керамик при микроволновых частотах. Проведено измерение диэлектрич. констант титаната бария, спрессованного под давл. 350 *кг/см²* и обожженного при соответствующей т-ре, и титаната бария, спрессованного при 1300° в течение 0,5 часа под давл. 385 *кг/см²*. Горячепрессованный титанат бария был значительно плотнее и имел более мелкие зерна, чем обожженный титанат. Величина диэлектрич. констант горячепрессованного титаната бария была значительно меньше таковой титаната, спрессованного на холоду, а затем обожженного. Определена зависимость диэлектрич. постоянных горячепрессованного ниобата кадмия ($Cd_2Nb_2O_7$) от частот в интервале 1,8—4,0 *кМг*. Отсутствие какой бы то ни было релаксации в этой области связано с низкой точкой Кюри этого ферроэлектрика (185° K). Наблюдалось, что при комнатной т-ре нет явной зависимости электрич. поля от диэлектрич. константы. В. Кушаковский

9К252. **О сублимации Li из Li-Ni-ферритов.** Salmon O. N., Marcus L. Note on sublimation of lithium from Li-Ni-ferrite. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 10, 549—550 (англ.).—При обжиге тороидального образца из Li-Ni-феррита состава (в мол.%): 10 Li_2O, 20 NiO, 70 Fe_2O_3, весом 1,3472 *г* на кварцевой трубке при 1260° образовался темный налет LiO, последнее подтверждается рентгенографически. Потеря веса составила 0,0275 *г*, из которых 0,0127 *г* O_2, что подтверждено расчетом. Микроскопич. исследование полированной поверхности образца показало наличие в структуре зерен немагнитной фазы, по-видимому, $Li_2O \cdot Fe_2O_3$ со структурой типа NaCl и магнитной шпинельной фазы. При 1260° происходит р-ция $6LiFe_5O_8$ $(S_1) \rightleftarrows 3Li_2O \cdot Fe_2O_3$ $(S_2) + 8Fe_3O_4$ $(S_1) + 2O_2$ (газ), где S_1 — шпинельная фаза, S_2 — структура типа NaCl. Образующаяся немагнитная фаза разлагается по р-ции: $3Li_2O \cdot Fe_2O_3$ $(S_2) \rightleftarrows 2Fe_3O_4$ $(S_1) + 3Li_2O$ (газ) $+ 0{,}5O_2$ (газ), снижая конц-ию $Li_2O \cdot Fe_2O_3$ у поверхности. Общая потеря Li_2O при обжиге ~1260° в течение 8 час. составляет 19—48%. Г. Соколов

9К253. **Об огнеупорной промышленности Англии.** Стрелов К. К. «Огнеупоры», 1960, № 12, 577—580

9К254. **Промышленность огнеупоров в Индии.** Srinivasan N. R. Refractories industry in India. «Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.», 1960, 7, № 2, 87—89 (англ.)

9К255. **Совершенствование методов испытания и системы контроля качества огнеупоров.** Блувштейн М. Н. «Огнеупоры», 1960, № 12, 536—539.—Обзор. Библ. 28 назв. Г. Г.

9К256. **Влияние добавок на спекание периклаза.** Брон В. А. «Тр. Вост. ин-та огнеупоров», 1959, вып. 1, 104—118.—Действие добавок на спекание периклаза в твердой фазе зависит от энергетич. характеристики катионов добавок и ионных радиусов катионов. Спекающее действие добавок повышается с увеличением энергетич. коэф. А. Е. Ферсмана катиона добавки и с уменьшением отношения величины ионных радиусов катионов добавок и спекаемого окисла. Особенно эффективно действие добавок TiO_2 и ZrO_2. Добавки понижают микротвердость спеченного периклаза и влияют на микроструктуру изделий. Спекающее действие добавок в технич. продуктах зависит от наличия примесей. Из резюме автора

9К257. **Строение поверхности корунда. I. Травление дислокаций.** Scheuplein R., Gibbs Peter. Surface structure in corundum: I. Etching of dislocations. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 9, 458—472 (англ.).—Монокристаллы синтетич. корунда (МК) сгибали под разными углами в пламени кислородно-ацетиленовой горелки или при охлаждении после нагрева на горелке. МК отжигали и выдерживали в печи с газовым отоплением, чтобы дать время образоваться мелким кристаллам. Затем шлифовали поверхность под разными углами по отношению к осям МК алмазными кругами и пастами (15,6 и 1 μ), вновь нагревали до 1600—2000°, чтобы загладить в пламени мелкие штрихи от полировки, а затем травили шлифы 90%-ной H_3PO_4 при 125—375° до получения фигур травления. После 5 мин. травления МК в H_3PO_4 в них наблюдались трехгранные углубления, соответствующие пересечению дислокаций (Д) вдоль граней МК. Этим методом были прослежены Д по плоскостям скольжения (0001), $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (I) и $\{1\bar{2}10\}$, $\langle \bar{1}010 \rangle$ (II). Структура Д сильно зависит от постоянства т-ры во время деформации МК. МК, согнутые при 2000°, обнаруживали Д, имевшие построение рядами в плоскостях скольжения, в соответствии с ф-лой J. Nye (РЖХим, 1956, № 11, 31838). МК, согнутые при охлаждении, имели случайно расположенные Д, число которых было в ~2 раза больше, чем по ф-ле Nye. С. Глебов

9К258. **Выявление микроструктуры корундовых изделий резким нагревом аншлифов.** Beauchamp Edwin K. «Flash etching» of Al_2O_3 grain boundaries. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 10, 552 (англ.).—Для выявления микроструктуры корундовых изделий обычный метод обработки поверхности аншлифов фосфорной к-той недостаточно эффективен. Путем

резкого нагрева полированной поверхности аншлифов до 1900° при помощи слегка восстановительного пламени кислородно-ацетиленовой горелки, с выдержкой в течение 2—5 сек., можно получать гораздо более четкие разграничения кристаллитов на микрофотографиях аншлифов. А. Говоров

9К259. **О возможности получения огнеупоров и алюминатов бария из барита.** Grylicki M. Badania nad możliwościami przeróbki barytu na ogniotrwałe krzemiany i gliniany baru. «Prace Inst. hutn.», 1960, 12, № 4, 206—211 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследованы возможности получения безобжиговых огнеупоров и алюмината бария, обладающих гидравлич. свойствами, из барита и отходов произ-ва литопона путем взаимодействия в твердой фазе $BaSO_4$ с SiO_2 или Al_2O_3. Получение ортосиликата сопровождается технологич. затруднениями из-за образования легкоплавких сплавов; процесс получения $BaO \cdot Al_2O_3$ при хорошем измельчении и перемешивании исходных материалов характеризуется высокой производительностью. Р. А.

9К260. **О связывании керамического сырья монофосфатом алюминия (огнеупорная связка 32). Часть 1.** Bechtel H., Ploss G. Über das Abbinden von keramischen Rohstoffen mit Monoaluminiumphosphat — Lösung (Feuerfestbinder 32). 1. Teil. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, 37, № 8, 362—367 (нем.; рез. англ., франц.).—Огнеупорная связка 32 представляет собой р-р 46,5% монофосфата алюминия в воде, не содержащий свободной Al_2O_3 и содержащий 2,06% свободной P_2O_5. Молекулярное соотношение $Al_2O_3 : P_2O_5 = 1 : 3{,}2$, уд. вес р-ра 1,475. При добавлении к керамич. материалам придает изделиям после сушки высокую прочность. Шамот связывается монофосфатом алюминия лишь при наличии в массе 10—20% глины. Добавка талька (2—10%), гидрата глинозема (5%), каустич. магнезита (1,5%) или фтористого аммония (0,2—0,5%) ускоряет процесс твердения и увеличивает прочность сырца. Увеличение т-ры сушки сокращает время затвердевания. Увеличение т-ры до 600° сопровождается повышением прочности сырца. После 600—900° прочность несколько снижается, а при повышении т-ры до 1350° вновь повышается. Корундовая масса (80% электрокорунда, 15% глины) связывается монофосфатом алюминия лишь при добавлении 5% гидрата глинозема. Хорошо связывается масса из 95% хромовой руды и 5% монофосфата алюминия, а также масса из 95 вес. ч. кварца и 10 вес. ч. огнеупорной связки 32.
Т. Ряховская

9К261. **Качественный метод определения стекловидной формы и степени ее отделения от кристаллических фаз в алюмосиликатных огнеупорах.** Стрелов К. К., Райченко Т. Ф. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 11, 2421—2427.—Описан косвенный метод качеств. определения стекловатой формы и степени ее отделения от кристаллич. фаз по изменению суммарного показателя светопреломления в зависимости от т-ры. Повышение показателя светопреломления и его максим. значение определяется содержанием глинозема и кол-вом образующихся при обжиг муллита и корунда и не зависит, в определенной мере, от содержания глинозема в стекловатой форме. Снижение показателя светопреломления определяется увеличением кол-ва стекловатой формы и отделением ее от кристаллич. фаз. Исследовано влияние кол-ва и степени отделения стекловатой формы на некоторые свойства огнеупоров. Косвенный метод качеств. определения кол-ва и степени отделения стекловатой формы позволяет подробно исследовать огнеупорное сырье и алюмосиликатные изделия. Из резюме авторов

9К262. **Термогравиметрическое исследование масс, содержащих карбонаты в атмосфере CO_2.** Longuet P. Étude thermogravimétrique des pâtes calcaires en atmosphère de CO_2. «Bull. Soc. franç. céram.», 1960, № 48, 69—76. Discuss., 76 (франц.; рез. англ., нем.).—Чистый карбонат кальция не показывает потерь веса при его нагреве ниже 900° в среде CO_2. В тех же условиях в присутствии в-в, способных реагировать с ним, как напр. тонкодисперсный кремнезем, наблюдается потеря веса, т. е. выделение CO_2, по которой можно определять реактивность смеси. Этот метод применим ко всем системам, содержащим углекислый кальций как главный компонент. Рассматриваются также случаи огнеупорной обмазки из песка и $CaCO_3$, смесей полевого шпата с мелом, фаянсовых масс, содержащих карбонаты. А. Говоров

9К263. **О теоретических и практических вопросах производства основных огнеупоров на химических связках.** Sövegjártó János. Vegyi kötésű bázikus téglák gyártásának elméleti és gyakorlati kérdései. «Építőanyag», 1960, 12, № 10, 358—367 (венг.; рез. русск., нем.)

9К264. **Исследование влияния печной среды и текстуры шамота на его теплопроводность при высоких температурах.** Eckhoff P., Schwiete H. E. Untersuchungen über den Einfluß der Textur und der Ofenatmosphäre auf die Wärmeleitfähigkeit von Schamottesteinen bei hohen Temperaturen (Auszug Diss.). «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, 93, № 19, 506—512; № 20, 539—542; № 21, 557—561 (нем.).—Теплопередача через шамот складывается из теплопередачи через основную массу, теплопроводности (Т) и конвекции газов, заключенных в порах, и излучения внутрь пор. Поэтому Т зависит от хим. и минералогич. состава основной массы шамота, от Т газов в порах и текстуры. Напр., шамот с пористостью (П) 12% и содержанием Al_2O_3 38% имеет Т на 24,5% выше (при $t = 900°$) Т шамота с П 24% и содержанием Al_2O_3 43%, а Т последнего выше на 17,8%, чем Т шамота с П 28% и содержанием Al_2O_3 40%. Дано описание различных методов определения Т. Приведены данные по исследованию Т шамота в интервале 900—1400° при содержании $Al_2O_3 + TiO_2 = 37{,}02\%$, уд. в. 2,64 *кг/дм³*, П 25,3%. Разработан метод определения Т в указанном интервале т-р при прогреве образца в различных средах. Тепловой поток, проходящий через поверхность образца, определялся спец. устройством (дано описание). Так как текстура в различных слоях изделия неодинакова, Т измерялась в 3 взаимо перпендикулярных направлениях. На образце укреплялось устройство для измерения теплового потока, образец помещали в печь и определяли коэф. теплопроводности. Приведена зависимость коэф. Т от средней т-ры в измерительном устройстве.

Приведены данные измерений Т, рассчитанные по ф-лам $\lambda_W/\delta_W = 0{,}201\ t_m + 43{,}16$; $\lambda_S = \delta_S \cdot \lambda_W/\delta_W \cdot \Delta t_W/\Delta t_S$. Приведены графич. зависимости от т-ры изделия. Приведены эксперим. данные по определению Т в зависимости от средней т-ры кирпича в окислительной или восстановительной атмосфере. Исследование Т образцов в 3 взаимно перпендикулярных направлениях показало в интервале т-р 900—1300° одинаковые величины в направлениях, перпендикулярных тычку и ложку, и увеличение на 40% в направлении, перпендикулярном постели. Т до 1200° увеличивается непрерывно, а температурный коэф. снижается до 0. Между 1200 и 1300° Т остается постоянной. Измеренные величины Т близки к литературным данным. Различие Т в различных направлениях определяется текстурой, при этом большую роль играет образование пор и поровых каналов в процессе формования изделий. Т изделия определяется в конечном счете Т газов, заключенных в порах, ибо малый размер пор исключает роль конвекции и излучения. На Т влияет продолжительность действия газов, однако воздух не влияет на величину Т. Приведены данные газопроницаемости шамотного кирпича и их связь с технологич. (формовка) и физ.-хим. (образования жидкой фазы, действие CO) процессами. И. Явиц

Исследовано влияние текстуры и атмосферы печи при обжиге и испытании на Т торговых шамотных огнеупоров (ШО) пластичного формования при 950—1300°. Т определяли на образцах, выпиленных из кирпичей в 3 взаимно перпендикулярных направлениях. В качестве образцов были использованы ШО класса А II, со средней кажущейся пористостью в состоянии поставки 23%, и дополнительно обожженные при 1000 и 1400° на воздухе, при 1440° — в восстановительной или окислительной атмосфере (с добавкой O_2). Установлено, что а) Т образцов ШО в интервале 900—1300° в направлениях, перпендикулярных к боковым граням кирпича, одинакова и равна 0,54—1,18 *ккал/м град час*; в направлении, перпендикулярном ложковой поверхности кирпича (т. е. в направлении движения бруса, выходящего из пресса), выше на ~40%; б) при обжиге ШО в атмосфере воздуха Т растет в интервале 900—1200°, а при 1200—1300° остается постоянной; в восстановительной атмосфере при высоких т-рах Т выше, чем в атмосфере воздуха, но ниже, чем в окислительной, что можно объяснить минерализующим действием соответствующих газов и снижением пористости ШО под влиянием повышенной т-ры обжига. Библ. 18 назв. С. Глебов

9К265. **Физико-химические исследования расплавов огнеупорных окислов.** Ермолаева Е. В. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.-Л., АН СССР, 1960, 407—412. Дискус. 415—417.—Проведены исследования расплавов ряда трехкомпонентных систем огнеупорных окислов при т-ре ликвидуса до 1700, перегреве и переохлаждении до $\geqslant$ 100°. Нагрев осуществлялся в печах с нагревателями из сплава Pt с 40% Rh в атмосфере воздуха и N_2. Изучены вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, интервал затвердевания, смачивание ими сосуществующих твердых фаз, электродвижущая сила между ними и расплавом, показатель преломления закаленных стекол и ИК-спектры поглощения, выполнены петрографич. и рентгенографич. исследования. Г. Геращенко

9К266. **Температурная зависимость пластических деформаций монокристаллов окиси магния.** Мау J. E., Kronberg M. L. Temperature dependence of plastic yield stress of single crystals of magnesium oxide. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 10, 525—530 (англ.).—Исследуется влияние т-ры и предварительной термич. обработки искусств. кристаллов окиси магния на их пластич. деформации. Испытуемые образцы сечением 1—2 *мм*² отщеплялись от кристаллов по плоскостям спайности и подвергались трехточечной нагрузке на изгиб после 20-минутной выдержки при разных т-рах, вплоть до 1000°. Сопротивление пластич. деформации понижается при возрастании т-ры образца, при этом эта зависимость яснее выражена для образцов, испытавших предварительно нагрев до 1250° с выдержкой 1 час и последующую закалку на воздухе. В этом случае сопротивление образцов проходит через минимум при 500—600°, затем через максимум ~700°, затем снова постепенно падает. Сильный разброс величин сопротивления у кристаллов, предварительно не прошедших термич. обработки, приписывается наличию примесей. Вследствие обжига и закалки эти примеси переходят в р-р, что понижает прочность, не уменьшает разброс показаний измерений. Микроскопически выявлены включения примесей. А. Говоров

9К267. **Огнеупорные изделия из глин месторождения «Коммуна им. Цвиллинга».** Брон В. А., Басьяс И. П., Ольховский И. А., Дворкинд М. М. «Тр. Вост. ин-та огнеупоров», 1959, вып. I, 5—19.—Лабораторные исследования хим. состава и огнеупорности глин месторождения «Коммуна Цвиллинга» позволили определить основные технологич. параметры изготовления шамотных изделий способами полусухого и пластич. прессования и составить временные технич. условия на глины. Г. Геращенко

9К268. **Служба некоторых видов огнеупоров в кладке динасообжигательных печей.** Сатановский П. Л., Игнатова Т. С. «Огнеупоры», 1960, № 11, 511—515.—Исследование службы некоторых видов огнеупоров в кладке динасообжигательных печей показало, что динасовый легковес является высокоэффективным материалом для сводов печей; для уменьшения пористости и дополнительной усадки шамотного кирпича, применяемого в кладке подподового массива, газовых каналов, боровов, колодцев и т. д., рекомендуется обжигать его вторично при 1380° в течение 14—18 час.; для внутренней футеровки несущих стен в периодич. печах рекомендуется применять полукислый кирпич из кыштымского каолина. Г. Геращенко

9К269. **О механизме коррозии хромомагнезитовой огнеупорной футеровки конвертеров для плавки меди.** Ота Дзэндзо, Цукино Мицусики, Тэнэмура Фумикадзу, Мияти Хатиро. «Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan», 1960, 76, № 866, 584—591 (японск.)

9К270. **Получение термостойкого магнезитового огнеупора, связанного шпинелью.** Кан Вон До, Зю Зе Ха, Цой Чан Зюн. «Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти», 1960, 4, № 2, 10—17 (кор.)

9К271. **Магнезиальные набивные массы со спекающими добавками для сталеплавильных печей.** Зубарева М. Н. «Тр. Вост. ин-та огнеупоров», 1959, вып. I, 74—79.—Результаты подбора промышленных шихт с магнезиальной составляющей укрупненного зернового состава, допустимого для произ-ва крупных набивных массивов футеровки печей. Г. Геращенко

9К272. **Влияние условий работы вагранок на разъедание огнеупоров в зоне плавления.** Minami Yoshiakira, Tsukagoshi Yoichi. «Имоно, J. Japan Foundrymen's Soc.», 1960, 32, № 5, 371—377 (японск.; рез. англ.).—Исследована зависимость степени разъедания огнеупоров от конструкции вагранки, способа загрузки шихты, кол-ва шлака, извести и объема вдуваемого газа. Из резюме авторов

9К273. **Огнеупоры для металлургической промышленности.** Ямамото Гэндзиро. «Тэккокай», 1960, 10, № 8, 77—83 (японск.).—Приведены данные о потреблении металлургич. пром-стью Японии за 1951—1959 гг. различных огнеупоров: основных, динасовых, шамотных, с высоким содержанием Al_2O_3. М. Гусев

9К274. **О процессах формирования и разрушения подин основных мартеновских печей.** Басьяс И. П., Лепеса А. М. «Тр. Вост. ин-та огнеупоров», 1959, вып. I, 40—73

9К275. **Производство теплоизоляционных огнеупоров.** Фудзии Хиндзиро. «Кагаку когё сирё, Chem. Engr's Digest», 1960, 28, № 3, 111—113 (японск.).—Обзор.

9К276. **Исследование и оценка трамбовочных масс карбида кремния для футеровки плавильных камер.** Raulf Erich, Meier Fritz. Untersuchung und Beurteilung von Siliziumkarbid — Stampfmassen für Schmelzkammerauskleidungen. «Techn. Überwachung», 1960, 1, № 11, 423—426, III (нем.; рез. франц., англ.).—Применение паровых котлов, в которых происходит удаление жидкообразных шлаков, повысило требования к огнеупорным футеровкам. Оказалось, что наилучшими футеровками являются футеровки, изготовленные из карбида кремния. Рассмотрено влияние некоторых технологич. факторов на свойства изделий из трамбовочных масс карбида кремния. В качестве исходного сырья для проведения исследований использовали измельченный коммерческий карбид кремния. Для формования опытных образцов применяли различные способы, однако наиболее пригодным (с точки зрения приближения к условиям формования на про-из-ве) оказался метод трамбовки в стальном ящике с внутренними размерами 95 × 95 × 45 *мм*. Для того, чтобы облегчить разрезание образцов, в ящик встав-

ляли крестовину, которая создавала на образцах два взаимно перпендикулярных паза, которые делили образец на четыре куба размером 45 × 45 × 45 *мм*. После формования образцы обжигали при 1200° с выдержкой при максим. т-ре 12 час. Изучено влияние содержания SiC и воды в массе, а также зернового состава карбида кремния на об. вес обожженных образцов. Максим. плотность 2,61 *г/см*^{3} получена из полупластичных масс (5—5,5 *кг* воды на 100 *кг* массы; 87—88 вес.% SiC), в которых карбид кремния имел следующий зерновой состав: зерен размером 5—0,5 *мм* — 44%, 0,5—0,1 *мм* — 26% и < 0,1 *мм* — 30%. Для оценки трамбовочных масс предлагается определять: влажность, оптимальное кол-во для затворения, зерновой состав, об. вес и открытую пористость изделий после обжига при 1200° в течение 12 час., содержание SiC в исходном продукте, содержание SiC в массе, потери при прокаливании (после 60 мин. при 750°), pH воды. В. Кушаковский

9К277. Фрикционные свойства карбидов и боридов при высоких температурах. Mordike B. L. The frictional properties of carbides and borides at high temperatures. «Wear», 1960, 3, № 5, 374—387 (англ.; рез. нем.).—Определен коэф. трения (КТ) между WC, TiC, TaC, VC, NbC и B_4C при следующих комбинациях: а) образцов одних и тех же карбидов между собой; б) разных карбидов между собой; в) между разными карбидами и графитом. Кроме того был определен КТ между ZrB и TiB. Все карбиды и бориды были самосвязанными, чтобы исключить влияние связки. Опыты производили при т-рах 20—2000° под вакуумом 0,1 μ рт. ст. при атмосферном давлении. Нагревание вели в спец. печи, оборудованной пружинным механизмом для измерения крутящего момента и нормальной нагрузки. В качестве образцов были применены полые цилиндры диам. 30, высотой 30 *мм*, с трущейся кольцевой поверхностью. Испытание проводилось под нагрузкой 25—3000 *г* при линейной скорости перемещения 1—10 *см/сек*. КТ карбидов по карбидам и боридов по боридам сначала уменьшается с ростом т-ры, а затем при определенной воспроизводимой т-ре (между 800—1400°) вновь быстро возрастает. B_4C ведет себя аномально, давая медленное увеличение КТ с т-рой. Понижение КТ с т-рой объяснено уменьшением междуфазовой адгезии (эквивалентной по эффекту межкристаллич. адгезии) при примерно постоянной площади контакта; сила сдвига и сила перемещения зерен по поверхности уменьшаются, что и снижает КТ. Минимум на кривой соответствует появлению пластич. деформации. Увеличение КТ при дальнейшем повышении т-ры объясняется ростом поверхности контакта и межкристаллич. диффузией. В случае различных карбидов и боридов более резкое повышение КТ при высоких т-рах объясняется взаимной диффузией и образованием твердых р-ров в области контакта. При трении карбидов и боридов по графиту КТ медленно снижается и в основном определяется КТ самого графита. В этой связи дано объяснение аномалии КТ B_4C, который можно рассматривать как р-р переменных кол-в С (4—28 ат.%) в деформированной решетке В. Библ. 25 назв. Н. Згонник

9К278. Способ утряски при производстве огнеупоров из карбидов повышает производительность. Taylor Charles H. Jolting carbide refactories increases production. «Brick and Clay Rec.», 1960, 137, № 4, 59, 80, 82 (англ.).—На огнеупорном з-де R. C. Remmey Sons Co. (Филадельфия, США) в виде опыта был применен способ формовки карборундовых изделий (КИ): плит, труб, капселей, при помощи «безударной утрясочной машины» марки «Табор», с успехом используемой в литейной пром-сти для изготовления форм и шишек для чугунного и стального литья. Опыт утряски КИ дал положительные результаты: производительность повысилась в 2—3 раза по сравнению со способом пневматич. трамбования; изделия имеют более гладкую внешнюю поверхность и более равномерную плотность. Утрясочные машины значительно дешевле мощных прессов, а также пневматич. оборудования, требуемых для прессования КИ. С. Глебов

9К279. Распределение температурных напряжений в абразивных изделиях в процессе термической обработки (обжига). II. Плят Ш. Н. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 10, 97—102 (рез. англ.).—Изложен приближенный метод расчета температурных напряжений в конечных полых цилиндрах для различных условий теплообмена. На основе полученных ур-ний дана ориентировочная оценка температурных напряжений в абразивокерамич. кругах при их нагреве и охлаждении в процессе обжига. А. Новиков

9К280. Керамические резцы. Schmidt A. O. Ceramic tools. «Aircraft Product.», 1960, 22, № 11, 433—437 (англ.).—Опыты с керамич. резцами показали, что с их помощью можно достигнуть высоких скоростей резания и освободиться от вибрации в течение процесса обработки металлов. Керамич. материалы могут дать большое экономич. преимущество по сравнению с другими материалами резцов. Однако до сих пор основным недостатком керамич. резцов является их хрупкость. В. Кушаковский

9К281. Порошковый метод сварки керамических материалов Schmidt J., Pustal M. Entwicklung eines Pulverschweißverfahrens für keramisches Material. «Mitt. Inst. Eneng.», 1960, № 26, 352—360 (нем.).—Описан примененный впервые в Англии метод «сухого» уплотнения: швы уплотняются порошком с добавкой флюса, наносимого на поверхность струей сжатого воздуха (30—50 *мм* вод. ст.). Смесь размягчается под действием т-ры стенки и уплотняет шов. В случае крупных трещин применяют устройство с принудительным подогревом места сварки спец. горелкой. Приводится хим. и ситовой анализ порошка (SiO_2 91,9%, Al_2O_3 5,42%, огнеупорность 1720°). Описана оригинальная установка, состоящая из газовой горелки, в которой спец. насадками регулируется подача O_2 и газа или только газа. Рабочие т-ры соответственно 1530 и 1370°. Описаны ацетиленовые горелки с водяным охлаждением. Установка состоит из стального корпуса с герметич. крышкой. Сжатый воздух поступает через редукторы и патроны с $CaCl_2$ в резервуар с порошком (предусмотрены предохранительный клапан и манометр). Внутри резервуара, в нижней его части, имеется дутьевое воздушное сопло, к которому подходит нижний конец смесительной трубы с 4 шлицами длиной 30 и шириной 2 *мм*, через них порошок входит в трубу и транспортируется к горелке в отличие от английской установки, где порошок находится в резервуаре, а воздушная коммуникация находится вне его. Приведена зависимость давления, расхода O_2 и требуемого кол-ва порошка. И. Явиц

9К282. Происхождение структуры в кирпиче пластической формовки и ее устранение. Homayr J. Origine delle strutture nei laterizi formati in pasta molle e loro eliminazione. «Ind. ital. laterizi», 1960, 14, № 4, 127—132 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Изложены результаты изучения процессов пластич. формования кирпича и черепицы, проведенного исслед. ин-том кирпичной пром-сти в Эссене (ФРГ). Основными причинами возникновения так называемой «структуры» или S-образных трещин и расслоений в изделиях пластич. формования являются отношение материала к деформации, недостаточная гомогенность шихты и относительные сдвиги внутри массы при формовке ее на винтовых ленточных прессах. Для борьбы со структурой необходимо: а) подбирать оптимальное число оборотов вала пресса, исходя из пластичности влажной массы, или ее способности деформироваться без разрыва; б) использовать хорошо гомогенизированную массу, внутреннее трение которой, по возможности, приближается к значению трения массы о стальной шнек;

в) применять подогрев массы в момент выпуска кирпича до т-ры порядка 80°. С. Глебов

9К283. Два параметра сухого прессования: влажность — давление при производстве стеновых и половых плиток. Moitron J. Two parameters in dry pressing: moisture — pressure. (Wall tile and floor tile industries). «Иалкут гангуд лмеххар керани, Bull. Ceram. Res. Assoc. Israel», 1960, № 10, 5—12 (англ.), 8—13 (иврит.).—Рассмотрено влияние влажности (В) массы и давления (Д) прессования на точность размеров и образование дефектов при произ-ве стеновых и половых плиток методом сухого прессования. Известно, что по окончании прессования плиток на прессах происходит некоторое их разбухание, составляющее обычно 0,8—0,9% по толщине. Увеличение В массы снижает разбухание; оптимальная В составляет 7—11%, разбухание при этом равно ~0,7%. Чрезвычайно существенно выдерживать одинаковую В, так как от нее сильно зависит общая усадка плиток. Разбухание плиток после прессования зависит также от Д прессования, которое для стеновых плиток должно быть 260—350 *кг/см²*, для спекшихся половых ~300 *кг/см²*. Усадка заметно падает с повышением Д. Приведено описание дефектов плиток, возникающих от изменений В массы и Д прессования. Для получения высококачественных плиток необходимо равномерное распределение влаги в массе, почему хранение массы в силосах должно продолжаться ⩾48 час. Для прессования плиток должны применяться автоматич. прессы, обеспечивающие равномерное распределение Д по площади плитки. С. Глебов

9К284. Лёссовые отложения Днепропетровской области и их применение в промышленности. Сафронов Л. И. «Тр. Днепропетр. с.-х. ин-та», 1960, 8, 59—75.—Проведено исследование лессовых отложений с целью определения их пригодности для изготовления кирпича и черепицы методом полусухого прессования. Библ. 41 назв. Г. Геращенко

9К285. Проблема производительности сушил на кирпичных заводах Чехословакии в третьей пятилетке. Šírhal H., Maťha R. Kapacita sušárenzákladní problém cihelen ve třetí pětiletce. «Stavivo», 1960, 38, № 11, 376—379 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).—На основе статистич. материала показана зависимость между производительностью сушил и печей на кирпичных з-дах; указываются направления модернизации существующих сушил. См. также РЖХим, 1961, 2К265; 7К352. Из резюме авторов

9К286. Изучение движения частиц в рабочем слое отсадочной машины. Lill G. D., Smith H. G. A study of the motion of particles in a jig bed. «Preprint. Internat. Mineral Process. Congr.», 1960, № 24, 21 pp., ill. (англ.; рез. франц., нем., русск.).—На лабор. отсадочной машине были проведены опыты с целью изучения законов движения частиц разного уд. веса и разных размеров в слое. С целью наблюдения была обеспечена просвечиваемость слоя использованием в нем стекла в среде бензола или плавикового шпата в парафине и использована техника ускоренной киносъемки. При лабор. опытах визуально (или киносъемкой) наблюдали за движением проникающих тел сквозь слой и рассчитывали скорость их движения как среднее из 25—100 опытов, в зависимости от диаметра, формы, уд. веса и других факторов; было установлено, что достаточно воспроизводимые данные получаются в среднем из 50 опытов. С. Глебов

9К287. О дальнейшем развитии печей в стекольной и керамической промышленности и их влиянии на экономию производства. Hollas Adolf. Další vývoj pecí ve sklářském a keramickém průmyslu a jejich vliv na zhospodárnění výroby. «Sklář a keramik», 1960, 10, № 11, 293—294 (чешск.)

9К288. Основные вопросы теории процессов обработки и формирования керамических масс. Ничипоренко С. П. Киев, АН УССР, 1960, 112 стр., илл., 3 р. 50 к.

9К289. Минералообразование в хромомагнезитовых огнеупорах. Зубаков С. М. Алма-Ата, АН КазССР, 1960, 104 стр., илл., 4 р. 90 к.

9К290. Способ получения органофильных глин нового типа. Csonka Lajos, Soha István, Szántó Ferenc, Várkonyi Bernát, Rapp Tamás. Eljárás organofil agyagféleségek előállítására. Венг. пат. 145884, 31.12.59.—Изобретение заключается в обработке глин катионоактивным в-вом — активатором (А) для приобретения ими способности смачиваться и разбухать в органич. р-рителях различной полярности. А являются такие органич. соединения, в которых группа, способная к электролитич. диссоциации, связана с одним или несколькими радикалами асимметрично полярного характера. К примеру А является цетилметиленовый эфир пиридинхлорида. По описанному способу глины диспергируются в водн. среде (конц-ия суспензии 5—25%), и добавляется 5—10%-ный р-р А с т-рой 60—70° в кол-ве 5—40% (по сухому в-ву глины). Р-ция производится при интенсивном перемешивании, при т-ре 40—70°, осадок отделяется центрифугированием и сушится при 70° в течение нескольких часов. При этом А адсорбируется на поверхности глины (напр., натриево-монтмориллонитовой), обладающей отрицательным зарядом. Полученные органофильные глины могут с успехом применяться в лаковой и резиновой пром-сти в качестве стабилизаторов, гелеобразующих в-в и в-в, увеличивающих прочность и вязкость. Р. Ковач

9К291. Усовершенствование формовочных процессов. Turnbull John Stratton. Improvements in and relating to moulding and like processes. [Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd]. Англ. пат. 847909, 14.09.60.—Изобретение основано на том, что связующий р-р фосфата Al в ортофосфорной к-те имеет достаточную пластичность в узких пределах конц-ий р-ра. Это позволяет осуществлять отливку циркониевых форм или стержней для точного литья стали и сплавов, причем отлитые формы быстро упрочняются и позволяют дальнейшую обработку. Связующий р-р, придающий пластичность формовочной смеси, содержит 50 вес.% Al_2O_3 и P_2O_5 (41,8—50,4%). Смешивание производится в лопастной мешалке для более равномерного смачивания смеси. Содержание $Al_2(HPO_4)_3$ или $Al(H_2PO_4)_3$ в р-ре может колебаться от 70 до 15 вес.%, кол-во связки составляет 2% от всего кол-ва формовочной смеси. При высыхании и повышении конц-ии фосфатов в связке до 56,4 вес.% происходит схватывание. При изготовлении сложных форм с узкими пазами для более быстрого упрочнения массивной части формы следует предусмотреть продувку сквозь нее аммония через отверстия, располагающиеся в формовочной плите. После схватывания связки форма может загружаться непосредственно в печь с т-рой 900° для подогревания и последующей заливки в нее металла. Г. Соколов

9К292. Производство тонких керамических пластин. Камэи Синдзабуро. [Мацусита дэнки сангё кабусики кайся]. Японск. пат. 7397, 18.06.60.—К порошку минерала добавляют связку, напр. крахмал. Смесь хорошо перемешивают до получения однородной пасты. Пасту наносят на бумагу или на пленку из синтетич. смолы, покрывают сверху той же бумагой или пленкой и пропускают через прокатные вальцы. После этого полученную пластину спекают, бумага или пленка из синтетич. смолы при этом сгорает. Пластина может применяться для керамич. конденсаторов. М. Гусев

9К293. Керамический материал и метод его изготовления. Lyons Sanford C. Ceramic substance and method of making. [Georgia Kaolin Co.]. Пат. США 2928751, 15.03.60.—Установлено, что существует большая разница в поведении при обжиге частиц глин $>2\ \mu$ и $<2\ \mu$. Частицы $<2\ \mu$ представляют собою гексагональные пластинки, они обеспечивают прочность отформовок в сухом состоянии и после обжига. Они пластичны и дают высокую усадку при сушке и обжиге. Частицы $>2\ \mu$ собраны в пакеты и они при нагревании при 600° необратимо расширяются в продольном направлении примерно на 20%. При нагревании до 1000° эти пакеты не агломерируются. Колл. частицы ($<2\ \mu$) агломерируются и обеспечивают высокую прочность изделий. Несимметричное изменение размеров пакетов при обжиге ведет к внутренним натяжениям, вызывает трещины в изделиях и делает их хрупкими. Предварительным прокаливанием пакетов в пределах 600—1000° можно устранить этот недостаток. С целью создания однородного глинистого материала предлагается из водн. дефлоккулированной суспензии глины путем центрифугирования выделять частицы $<2\ \mu$, более же крупные частицы после сушки подвергать прокаливанию в пределах 600—1000°. Прокаленные частицы в пропорции 63 : 37 смешиваются с непрокаленной тонкой фракцией. Получающаяся смесь допускает быстрый обжиг без растрескивания. Она обладает стабильностью размеров, исключительной гладкостью и высокой механич. прочностью. Эти качества делают эту смесь исключительным сырьем для изготовления высококачественных керамич. изделий.
С. Туманов

9К294. Способ получения керамических изделий из стеатита. Тогаси Масахару, Накамура Кисаку. [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 4332, 26.04.60.—Смесь, состоящую из 10—40% стеатита состава (в %): SiO_2 45—48, MgO 27—30, Al_2O_3 2—6, Fe_2O_3 2—8, CaO 2—4, п. п. п. < 15 и 90—60% стеатита состава (в %): SiO_2 61—63, MgO 31—33, Al_2O_3 0—0,5, Fe_2O_3 0—0,5, CaO 0—0,5, окиси щел. металлов 0—0,05, п. п. п. 4,5—6,5, спекают при 1280—1320°. Пример. К смеси, состоящей из 27% стеатита состава (в %): SiO_2 47,83, MgO 29,05, Al_2O_3 4.59, Fe_2O_3 7,51, CaO 2,69, п. п. п. 9,43 и 61% стеатита состава (в %): SiO_2 61,97, MgO 32,15, Al_2O_3 0,18, Fe_2O_3 0,06, CaO 0,04, Na_2O 0,03, п. п. п. 5,7, добавляют 8% $BaCO_3$ и 4% глины. Смесь хорошо перемешивают, формуют необходимый предмет и спекают при 1300°. Прочность на излом получаемой керамики 1150, водопоглощение 0, диэлектрич. постоянная 6,52, tg σ при комнатной т-ре и нормальной влажности $3{,}97\cdot10^{-4}$, tg σ после 48-час. выдержки в воде $5{,}5\cdot10^{-4}$.
М. Гусев

9К295. Керамические диэлектрики с высоким сопротивлением удару и метод их изготовления. Shell Haskiel R., Comeforo Jay E. Impact resistant ceramic dielectric and method of making same. [United States of America as represented by the Secretary of the Interior]. Пат. США 2934443, 26.04.60.—Предложен метод изготовления диэлектриков с высоким сопротивлением удару, повышенной термостойкостью и отличными электрич. свойствами из синтетич. волокнистых минер. материалов. Состав материала отвечает общей ф-ле $X_2Pb_4Al_aSi_{8-a}O_{20+(v-a/2)}$, где X—$K^+$, который может быть замещен на Pb^{2+}, Tl^+, Rb^+, (K^++Ba^{2+}) или (K^++Cs^+), a — коэф. от 0 до 2, v — валентность X. Смесь стехиометрич. состава нагревают в тигле медленно до 700°, затем быстро до 1000° и полученный расплав охлаждают или гранулируют. Полученное стекло снова плавят и из расплава, применяя затравки, кристаллизуют волокнистый минерал состава $K_2Pb_4Si_8O_{21}$; длина волокон колеблется от 50 μ до 1 *см*. Изделия изготовляют или из волокнистого материала или из смеси волокнистого материала со стеклом. В зависимости от предъявляемых к изделиям свойств применяют стекло того же состава, что и волокнистый материал, или другого состава. Из смесей формуют изделия и обжигают при 600—780°.
В. Кушаковский

9К296. Метод изготовления монокристаллов титаната кальция. Merker Leon. Method of making monocrystalline calcium titanat'e [National Lead Co.]. Пат. США 2936216, 10.05.60.—Описан метод произ-ва белых монокристаллов титаната кальция путем введения порошка титаната в кислородно-водородное пламя, расплавления титаната и кристаллизации в виде бульки. После кристаллизации, не охлаждая бульку, последнюю подвергают термич. обработке в окислительной среде при 1650—1750° в течение 12—48 час. После термич. обработки бульку охлаждают со скоростью 30° в час.
В. Кушаковский

9К297. Способ производства спеченных титанатовых изделий. Ramisch Emil, Heywang Walter. Verfahren zur Herstellung gesinterter Titanatkörper. [Siemens & Halske Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1056524, 7.01.60.—Изобретение предлагает обработку титанатов (Т) уксусной к-той совмещать с добавкой небольших кол-в TiO_2 в смесь Т Ва с 10—30 мол.% Т Mg. Добавка TiO_2 составляет 10% против стехиометрически требуемой для Т и обычно < 5%, напр. 1—2%. Обжиг изделий производится при 1300—1350°. Добавка Т Mg производится для получения изделий с диэлектрич. постоянной (ДП) <1000 при небольшом температурном коэф. ДП, низких потерях на гистерезис и зависимости ДП от напряжения. См. также РЖХим, 1959, № 12, 43109.
Г. Соколов

9К298. Способ улучшения магнитных свойств ферритов. Eckert Oskar. Verfahren zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften von Ferriten. [Steatit-Magnesia Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 973358, 4.02.60.—Для улучшения начальной и максим. проницаемости, остаточной магнитной индукции, высокочастотных характеристик и других свойств Mn-Zn-ферритов рекомендуется добавлять в исходные смеси окислы редкоземельных элементов №№ 58—71 или их карбонаты и ецетаты, которые переходят при обжиге в окислы. Особенно благоприятствуют добавки окислов Ce, Pr и Nd. Добавка 0,1 мол.% Nd в Mn-Zn-феррит повысила начальную проницаемость в 2 раза. Кол-во добавляемых окислов должно быть ⩽1 мол.% с тем, чтобы в феррите они полностью переходили в твердый р-р.
Г. Соколов

9К299. Магниты из окислов металлов. Курихара Кадзунобу, Хиросэ Йорио. [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 5172, 14.05.60.—К смеси типа Mn-Zn-Fe-шпинели, состоящей (в мол.%) из: MnO 16—40, ZnO 8—30, Fe_2O_3 остальное, добавляют соли оловянной к-ты типа шпинели < 3,5 мол.% в перерасчете на металлич. Sn. Пример. К смеси, состоящей (в мол.%) из: Fe_2O_3 50, MnO 25 и ZnO 25, добавляют станнат цинка ($ZnSnO_3\cdot H_2O$) в пересчете на металлич. Sn < 2 мол.%. Смесь хорошо перемешивают и формуют кольцо с внешним диам. 27, внутренним диам. 17 *мм*. Кольцо спекают при 1250—1350° и охлаждают в печи. Испытания полученных магнитов показали, что по мере повышения добавки Sn повышается и магнитная проницаемость магнита. Максим. магнитная проницаемость получалась при добавке в состав 1 мол.% Sn.
М. Гусев

9К300. Термисторы с отрицательным температурным коэффициентом. Ники Хисао. [Хитати сэйсакудзё]. Японск. пат. 4924, 11.05.60.—К соединению, основным компонентом которого являются окислы Mn, Co, Ni, Fe, Cu или какого-либо другого переходного металла, добавляют окислы Pb и смесь спекают в печи с нихромовой обмоткой при т-рах ⩽ 900°. Сопротивления получаемых термисторов, их составы и т-ры спекания приведены в таблице.
М. Гусев

9К301. Способ получения марганцевоцинковых оксидных магнитных материалов. Шольц Н. Н.,

Рабкин Л. И., Тимохин Б. И., Пискарев К. А., Морозов К. П. Авт. св. СССР, 128536, 15.05.60.—Способ получения марганцевоцинковых оксидных магнитных материалов из смеси 2 порошков разного состава, один из которых имеет избыток, а другой — такой же недостаток (0,5—1,0%) окиси Fe относительно заданного состава. Для получения заданных свойств смесь порошков, соотношение кол-в которых определяется расчетным путем по величине измеренных значений их температурных коэф. магнитной проницаемости, подвергают спеканию. **Г. Геращенко**

9К302. **Усовершенствование печей.** Hastrop William Thomas. Improvements in kilns. Англ. пат. 848902, 21.09.60.—Предложено усовершенствование конструкции круглых периодич. печей (ПП) с отоплением твердым топливом, сжигаемым в механич. стокерах. Первичный воздух для сжигания топлива подается при помощи индивидуального нагнетательного вентилятора через канал под подом в центр ПП и отсюда распределяется по малым воздухопроводам к каждому стокеру. По пути к стокеру воздух подогревается, так как малые каналы расположены в непосредственной близости к поду. Отходящие газы удаляются также через сборный канал в центре ПП и по нему в трубу. Сборный дымоход соединен с влетом нагнетающего вентилятора и таким образом в начальном периоде обжига часть отходящих подогретых газов может повторно циркулировать через садку. С другой стороны, часть нагнетаемого воздуха может поступать не в данную ПП, а в ответвление от главного воздухопровода и может быть направлена в соседнюю ПП. Этот способ особенно удобен в периоде охлаждения ПП, когда часть горячего воздуха от остывающих изделий может быть использована для сушки или подогрева садки в других ПП. Кроме разреза и плана одной ПП, приведен план 4 сблокированных ПП усовершенствованной конструкции. Система обеспечивает значительное повышение к. п. д. ПП. **С. Глебов**

9К303. **Безмуфельная тоннельная газовая печь с подвижным подом.** Шутый Г. В., Ковельман Г. А., Энтелис Ф. С. Авт. св. СССР 128781, 15.05.60.—Предлагается безмуфельная тоннельная газовая печь с подвижным подом и решетками в стенах для распределения продуктов горения, применяемая для закрепления надглазурных красок на керамич. изделиях. С целью ускорения процесса обжига под и стены на участке нагрева до 400° и зоны охлаждения полые и разделены на секции. **Г. Геращенко**

См. также: Из истории фарфора в Европе 9А2. Диэлектрич. свойства керамики на основе титанатов и цирконатов Pb при низких частотах 9Б226. Внутренние поля, действующие в сегнето- и антисегнетоэлектрич. модельных структурах на основе $BaTiO_3$ 9Б228. Сплавы системы B-SiO_2-C 9Б371. Получение монокристаллов сегнетоэлектриков из расплавов 9Б241. Испытание экстремального регулятора тягового типа в туннельной печи 9И130.

Стекло

Редакторы *С. И. Горелкина, С. И. Иофе, И. А. Михайлова*

9К304. **Исследование радиального распределения в стеклообразном борате бария.** Bienenstock Arthur, Posner Aaron S., Block Stanley. Radial distribution study of vitreous barium borate. «J. Res. Nat. Bur. Standards», 1960, A64, № 3, 229—233 (англ.).—На стекле состава (вес.%): BaO 20 и B_2O_3 80 исследовались кривые распределения для дифракции рентгеновских лучей при использовании как атомной, так и электронной функций распределения. По полученным данным определено, что среднее расстояние между атомами Ba 6,76 А. Показано, что стеклообразный борат Ba имеет структуру, в которой координационное число B равно 4, а полиэдры B и Ba имеют общие ребра. Наиболее значительной особенностью кривых электронного радиального распределения явилось отсутствие на них пика при 5,5 А и большой пик при 6,8 А, свидетельствующий о структуре типа B. Расстояние Ba—O, предсказанное на основе ионных радиусов, равно 2,8 А. Расстояние O—O должно быть равно 3,1 А, Ba—B 3,4 А. Наиболее интересной особенностью кривых атомного радиального распределения явилось наличие отчетливо выраженного пика при 6,8 А, который обычно не наблюдается в стеклах, в связи с чем высказано предположение, что введение Ba в стекло увеличивает область упорядоченности. **А. Бережной**

9К305. **Изучение некоторых свойств системы $Na_2O—BaO—ZrO_2—SiO_2$ в стеклообразном состоянии.** Безбородов М. А., Ермоленко Н. Н., Кондратьева Ю. В. «Тр. 1-го Совещания работн. стекольн. пром-сти БССР», 1957. Минск, 1958, 24—33.—Для опытных стекол использована диаграмма состояния системы $Na_2O—BaO—SiO_2$. Выбор исходного состава стекла был сделан на пограничной линии полей устойчивости этой диаграммы в точке, соответствующей составу с 15% Na_2O. Кроме данного состава, было синтезировано еще 9 составов, лежащих на той же диаграмме $Na_2O—BaO — SiO_2$ вокруг выбранной точки. В каждом из 10 составов вместо SiO_2 вводилась ZrO_2 через каждые 4% до получения непроваривающихся стекол. Максим. содержание ZrO_2 24%. Всего синтезировано 70 стекол. Определялись: показатель преломления (иммерсионный способ) и кристаллизационная способность (политермич. способ) при т-рах 700, 900 и 1100° с выдержкой в течение 2, 4 и 6 час. Получена серия прозрачных стекол, устойчивых к кристаллизации, имеющих повышенный показатель преломления (1,52—1,59) и содержащих до 20% ZrO_2. Светопреломление стекол увеличивается с понижением в них содержания SiO_2 и с повышением кол-ва ZrO_2 и BaO. Наиболее устойчивы к кристаллизации стекла, содержащие 8—16% ZrO_2. В исследованной части системы $Na_2O—BaO—ZrO_2—SiO_2$ граница, разделяющая разные области устойчивости, проходит вблизи составов, содержащих 10—14% ZrO_2. **И. Михайлова**

9К306. **Свойства стекол системы $V_2O_5—P_2O_5$.** Надор Б. «Стекло и керамика», 1960, № 10, 18—21.—Изучены свойства двухкомпонентной системы $V_2O_5—P_2O_5$ для объяснения структуры ванадиевых стекол. Исследовались процессы, происходящие при расплавлении смеси V_2O_5 и P_2O_5, и определялись свойства стекол, полученных в данной системе. Установлено, что смесь V_2O_5 и P_2O_5 при плавлении отдает O_2; кол-во свободного O_2 увеличивается пропорционально содержанию P_2O_5 в смеси; в зависимости от содержания P_2O_5 пропорционально возрастает кол-во восстановленной V_2O_5 в образцах; O_2 выделяется из V_2O_5. Практически может быть получен состав, в котором вся V_2O_5 термически диссоциирует. При плавлении V_2O_5 разлагается необратимо, поэтому система $V_2O_5—P_2O_5$ не является эвтектич. системой. **И. Михайлова**

9К307. **Защитные стекла, поглощающие рентгеновские и γ-лучи.** Tuszyński Wacław. Szkła ochronne przeciw promieniowaniu χ i γ. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 11, 321—327, (2 обл.); № 12, 353—360 (польск.; рез. русск., франц., англ.).—Излагаются современные представления о характере и закономерностях поглощения лучей; представлены результаты работ автора по синтезу защитного стекла. Из резюме автора

9К308. **Физико-химические свойства растворов силиката натрия. Часть 7. Зависимость плотности и вязкости от состава раствора силиката Na и влияние состава на поведение молекул в растворе.** Ukihashi Hiroshi. «Асахи гарасу кэнкю хококу, Repts Res. Lab., Asahi Glass Co.», 1959, 9, № 2, 137—161 (японск.;

рез. англ.).—Приведены результаты измерения плотности р-ров силиката Na различной модульности в интервале т-р 5—60°. Зависимость плотности от конц-ии р-ра может быть выражена ур-нием, коэф. которого определены для р-ров силиката Na с различным модулем. Показана математич. зависимость вязкости от конц-ии и т-ры р-ра силиката Na. В результате сравнения теоретич. и эксперим. данных найдено наибольшее отклонение значений вязкости от теоретической для р-ров силиката Na с большим значением отношения SiO_2 : Na_2O. Дано объяснение этого явления. Часть 6 см. РЖХим, 1960, № 3, 10084. И. Аснович

9К309. Влияние небольших добавок лития на рабочие характеристики тарных стекол. Lester W. Ronald. The influence of minor addition of lithia on the working characteristics of a container-type glass. «Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.», 1960, **7**, № 1, 34—37 (англ.).—Изучалось влияние небольших добавок Li на вязкость и рабочие характеристики двух серий стекол промышленных составов. В I серии производилась (в вес.%) замена Na_2O на Li_2O, во II серии производилась та же замена, и, кроме этого, из состава был исключен F. Li вводился в кол-вах (в вес.%): 0,25, 0,50, 1. В результате замещения Na_2O на Li_2O происходит заметное снижение т-р, соответствующих выбранным значениям вязкости. Показано также, что замещение 0,25% Na_2O на 0,25% Li_2O по своему влиянию на вязкость оказывается равным введению в состав стекла 0,25% F. Введение небольших добавок Li приводит к понижению вязкости и рабочей т-ры (10^3 *пуаз*). Даны таблицы составов и свойств изученных стекол, график изменения вязкости с т-рой. Л. Егорова

9К310. Стеклокерамические материалы в системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ с добавкой TiO_2. Hinz Wilhelm, Baiburt Ljudmila. Vitrokeramprodukte aus dem System MgO-Al_2O_3-SiO_2 unter Zusatz von TiO_2. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 10, 455—459 (нем.).—Краткий обзор составов системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ с добавкой TiO_2, пригодных для получения стеклокерамич. материалов (СКМ), обладающих достаточной склонностью к кристаллизации, однако затвердевающих в стекловидном состоянии, плавящихся в печах обычного типа и дающих после кристаллизации особую тонкозернистую структуру. СКМ обладают исключительно высокой прочностью и низким коэф. расширения (КР). Почти во всех случаях для составов, не содержащих TiO_2, наблюдалась кристаллизация, идущая с поверхности радиально внутрь проб, дающая грубозернистую структуру. Удлинение выдержки при одной и той же т-ре приводило к росту кристаллитов. Добавка TiO_2 вызывала кристаллизацию по всему объему, при этом кристаллы не были видны в обычном микроскопе. Дифференциальный термич. и рентгеноструктурный анализы показали наличие эффектов, аналогичных образованию магниевого алюмотитаната и кордиерита. Образцы с различным содержанием TiO_2 (пластинки $50 \times 5 \times 5$ *мм*) подвергались термообработке 3 способами: а) при 700—1000° (5 час.), б) при 700—1100° (6 час.), с) при 700—1200° (8 час.) и просматривались в электронном микроскопе. На основании полученных данных подробно рассмотрен механизм кристаллизации. Приведены зависимость КР от кристаллизационной способности и режима термообработки и данные по исследованию прочности. Сопротивление изгибу зависит главным образом от степени однородности и зернистости. Прочность в основном определяется тонкозернистой структурой, получаемой при режимах а и б. Максим. значение сопротивления изгибу составляет 1400—1440 *кг/мм²*, твердость по Моосу 7,8. Описан новый метод измерения т-ры деформации под нагрузкой. Палочка из огнеупорного материала, пропущенная через крышку в печь, оказывает на исследуемый образец давл. 0,5 *кг/мм²*. Т-ра, при которой вмятина составляет 0,1 *мм*, считается т-рой деформации. Данные, полученные по такому методу, несколько занижены по сравнению с дилатометрич. методом. Измеренная т-ра колеблется между 1320 и 1340° и не зависит существенно от условий нагрева. Библ. 5 назв. И. Явиц

9К311. Новый термостойкий стеклокерамический материал. Sakaino Teruo. «Kогё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 7, 1104—1108 (японск.).—Обзор. Библ. 24 назв. М. Гусев

9К312. Спекание стекол как результат влияния вязкости и поверхностного натяжения. Oel H. J. Das Sintern von Gläsern als Auswirkung von Zähigkeit und Oberflächenspannung. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, **37**, № 9, 424—428 (нем.; рез. англ., франц.).—В стеклах движущей силой при расплаве является получающаяся от сокращения поверхности свободная энергия δdF, где δ — поверхностное натяжение (ПН), а dF — изменение поверхности. Движение в-ва в стеклах связано с коэф. вязкости η. Следовательно, спекание стекол должно зависеть от ПН и вязкости. Описываются результаты опытов на моделях стеклянных капилляров, в которых действие ПН как движущей силы частично или полностью может быть компенсировано приложением давления. Кроме того, ПН может быть определено методом компенсации и измерением вязкости при больших деформациях и постоянных напряжениях. Найдено, что скорость фриттования зависит от ПН и вязкости стекла, которая в процессе опыта может изменяться. С. Туманов

9К313. Расчет вязкости щелочно- и кальциевощелочносиликатных стекол. Knapp Oscar. Berechnung der Zähigkeit von Alkali- und Alkalikalkgläsern aus ihrer Zusammensetzung. «Glastechn. Ber.», 1960, **33**, № 9, 338—339 (нем.).—Дана эмпирич. ф-ла для расчета вязкости щел. и кальциевощелочных стекол, имеющая общий вид $\lg \eta = A + B/T^3$ (где T в °K). Константа B зависит от т-ры, а константа A — от содержания щел. и щел.-зем. окислов. Для щел. стекол предложено ур-ние $\lg \eta = A_1 — A_2C + B/T^3$, а для кальциевощелочных — $\lg \eta = A_1 — A_2C + A_3C_1 + B/T^3$, где C — содержание щел. окисла, а C_1 — сумма щел. и щел.-зем. окисла в мол.%, T в °K. Приведены значения констант A_1, A_2, A_3 и B для разных окислов, указаны отклонения расчетных величин $\lg \eta$ от измеренных. Уменьшение вязкости стекла при введении щел. окисла происходит вследствие разрыхляющего действия на структуру, благодаря разрыву O^{2-}-ионами связей —Si—O—Si. Увеличение вязкости щелочносиликатного стекла от введения CaO, по-видимому, происходит вследствие уменьшения рыхлости структуры. Предположено, что Ca^{2+}-ионы являются не модификаторами, а мостикообразователями, когда два O^{2-}-иона двух тетраэдров образуют у вершин —O—Ca—O-мостики. Такое предположение оказывается справедливым и для объяснения характера изменения электрич. свойств натриевых и кальциево-натриевых силикатных стекол. Е. Галант

9К314. Изменение плотности свинцового стекла в результате термообработки. Kishii Toru. Dichteänderung von Bleiglas durch Wärmebehandlung. «Glastechn. Ber.», 1960, **33**, № 2, 47—52 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследование проводилось на трубках из стекла состава (в вес.%): SiO_2 57,0, PbO 30,0, K_2O 8,0, Na_2O 4,0, R_2O_3 1,0. Т-ра отжига 437° (вязкость $10^{13,4}$ *пуаз*), т-ра размягчения 613° (вязкость $10^{7,65}$ *пуаз*), начальная плотность стекла 3,06 *г/см³*; размеры трубок — диам. 10 *мм*, длина 10 *мм*, толщина стенки 1 *мм*. Образцы выдерживались в течение 6—8 час. при 150—400°. Сжатие в результате выдержки при постоянной т-ре определялось путем измерения длины на интерференционном дилатометре. При т-ре >400° для исключения влияния вязкой текучести сжатие определялось по плотности методом взвешивания. Найдено, что об-

разцы вначале сжимаются быстрее, а затем медленнее, т. е. обнаруживают стремление достигнуть квазиравновесного состояния. По мнению автора, при низких т-рах сжатие подчиняется другим законам, чем вблизи области стеклования. Исследовалось также влияние термич. прошлого на изменение плотности стекла. Результаты определения плотности позволили создать универсальную теорию, которая включает не только механизм сжатия. Установлена зависимость изменения объема стекла при постоянной т-ре от времени предварительной тепловой обработки, что хорошо согласуется с экспериментом. Е. Глиндзич

9К315. Прочность кварцевого стекла. Náray-Szabó I., Ladik J. Strength of silica glass. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4746, 226—227 (англ.).—Дан новый расчет прочности кварцевого стекла, основанный на атомной структуре стекла. Полученные значения прочности для кварцевых волокон хорошо согласуются с эксперим. данными. Л. Егорова

9К316. Пути изучения лучистого теплообмена в нагретом стекле. Родникова В. В. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, 30, 54—68.—Теоретическое вычисление коэф. лучепроводности нагретых стекол нельзя признать достаточно точным в связи с большой сложностью проблемы и некоторым расхождением результатов с опытными данными. Определение приведенного коэф. теплопроводности (λ прив) промышленных стекол из экспериментов по измерению градиентов т-р в стекле, отражающих происходящие в определенных условиях реальные процессы теплообмена, является более достоверным. Освещается состояние проблемы теплообмена в стекле в СССР и за рубежом. Библ. 14 назв. И. Михайлова

9К317. Исследование проводящих ток прозрачных стекол. I. На подложках и пульверизационных растворах. Nakao Yasuhiro. Investigations of the transparent conducting glasses. I. On the substrates and spray solutions. «Repts Res. Lab. Surface Sci., Fac. Sci., Okayama Univ.», 1960, 1, № 6, 151—155 (англ.).—Исследовалась уд. проводимость (УП) прозрачных оптич. стекол. Для увеличения УП поверхность полированного стекла покрывали токопроводящими пленками, наносившимися напылением из пульверизатора. Измерение производили при различных т-рах. Наибольшая УП наблюдалась при 550°. При более высоких т-рах сказывалось влияние размягчения стекла. Толщина проводящего слоя не была однородной. Оптим. кол-во покрытий—12 раз. При более толстых покрытиях терялась прозрачность стекла без увеличения УП. Покрытие стекол производилось р-ром $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ в конц. HCl при 20°. Исследовались и другие р-ры $SnCl_2$, $SbCl_5$, $TiCl_4$. Хорошие результаты были получены при полуторном разбавлении р-ров 95%-ным этиловым спиртом или водой и добавлением 0,1 *см*³ жидкой $SbCl_5$ к 24 *см*³ разб. р-ра. При исследовании обнаружено, что пленка на стекле состоит из SnO_2 и Sn. При т-ре > 550° происходит окисление пленки и уменьшение УП. Исследования проводились на полированных оптич. стеклах. Д. Сандулов

9К318. Электро- и теплопроводность стекольных шихт и расплавов. Kröger Carl. Das elektrische und Wärme — Leitvermögen von Glasgemengen und Glasschmelzen. «Forschungsber. Landes Nordrhein — Westfalen», 1960, № 863, 59 S., ill. (нем.)

9К319. Добыча песка для стекловарения в штате Айдахо (США). Utley Harry F. California silica producer takes over operation in Idaho. «Pit and Quarry», 1960, 53, № 4, 132—134 (англ.)

9К320. Изучение обесцвечивания стекла селеном. Gupta S. K., Prasad S. N. Studies on decolorisation of glass with selenium. «Trans. Indian Ceram. Soc.», 1959, 18, № 1—2, 55—64. Discuss., 64 (англ.).—Для исследования выбрано близкое к промышленному стекло состава (в %): SiO_2 73,3, Al_2O_3 1,7, Na_2O 17,0, CaO 7,5, B_2O_3 0,5. Плавки производились в 2- и 20-*кг* тиглях при 1400° в течение 10 час. Степень обесцвечивания определялась визуально в рассеянном дневном свете, а также спектрофотометром. Эксперим. плавки показали, что стекло, содержащее 0,11% Fe_2O_3, может быть хорошо обесцвечено Se, кол-во которого значительно меньше, чем используется в пром-сти. Кол-во Se и других ингредиентов, потребное для получения стекла с максим. обесцвечиванием и блеском (в %): As_2O_3 0,03, Sb_2O_3 0,01, $NaNO_3$ 1,0, Se 0,0007, CoO 0,00009 от веса стекла; вводить их можно как раздельно, так и в сочетании друг с другом. Данные кол-ва обесцвечивателей могут явиться основой для плавки в ванных печах. Условия плавки могут вызвать изменение указанных кол-в. Найдено, что обесцвечивание стекла улучшается с повышением т-ры отжига. З. Михайлова

9К321. К вопросу прочности брикетов стекольных шихт. Алентьев А. А., Соколовский А. Д. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, 30, 82—86.—Исследована возможность увеличения прочности брикетов стекольных шихт (БШ) (на листовом стекле вертикального вытягивания) состава (в %): SiO_2 72, Al_2O_3 1,88, Fe_2O_3 0,12, CaO 7,5, MgO 3,5, Na_2O 1,5 введением синтетич. $Mg(OH)_2$, полученной известковым способом из рапы оз. Старого. Также изучено влияние замены кальцинированной соды сульфатом Na на прочность БШ. Установлено, что БШ с синтетич. $Mg(OH)_2$ при всех значениях влажности имеют прочность, в 2—4 раза превышающую прочность доломитовых шихт с тем же соотношением: сода — сульфат Na. При вылеживании БШ положительное влияние $Mg(OH)_2$ увеличивается. БШ содовых, как с доломитом, так и с $Mg(OH)_2$ при влажности 6—12% на ~100% прочнее БШ сульфатных. И. Михайлова

9К322. Отжиг листового стекла. Кононко В. П. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, 30, 69—81.—Произведено сравнение существующих методик расчета высокотемпературного отжига. Предложена новая методика расчета высокотемпературного отжига. Из резюме автора

9К323. Оптический метод измерения главных нормальных напряжений. Roeper Erich. Die spannungsoptische Messung der Hauptnormalspannungen. «Chemiker-Ztg», 1960, 84, № 8, 259—261 (нем.).—Описаны устройство и методика работы с прибором «Клинополярископ» фирмы Saint Gobain, служащим для определения величины и направления нормальных напряжений в стекле и синтетич. материалах. И. Михайлова

9К324. Поведение пузырей в стекле. Greene Charles H. The behavior of bubbles in glass. «Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.», 1960, 7, № 1, 38—40 (англ.).—Одним из главных пороков стекла являются газовые пузыри. Различают крупные пузыри диам. > 1 *мм* и мелкие < 1 *мм*. Рассмотрен механизм процесса осветления; дается объяснение действию ряда осветлителей таких, как As_2O_5 и Sb_2O_3. При применении As_2O_5 на первой стадии плавки происходит его окисление и образование солей H_3AsO_4. Выделение O_2 происходит при более высоких т-рах (1400—1500°). При более низких т-рах (1250—1350°) O_2 частично растворяется в стекле. В практике стекловарения стекло выдерживают в течение некоторого периода при т-ре, более низкой, чем верхняя т-ра плавки, но выше рабочей т-ры; за этот промежуток часть пузырей O_2 исчезает, растворяясь в стекле. Приводится описание метода изучения поведения пузырей O_2 в стекле. Найдено, что пузыри O_2 быстро растворяются в стекле, осветленном As_2O_3, Sb_2O_3, и очень медленно в боросиликатном стекле, осветленном NaCl. Л. Егорова

9К325. Прибор для обнаружения свилей и других пороков в изделиях из стекла. Ondráček M., Mach O. Přístroj pro zajišťování šlír a jiných skrytých vad ve

skleněných předmétech. «Sklář a keramik», 1960, 10, № 11, 309—312 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).— Описание и схема прибора. И. Михайлова

9К326. **Опыт синтеза оконных стекол с повышенной химической устойчивостью.** Безбородов М. А., Савицкий С. Е. «Тр. I-го Совещания работн. стекольн. пром-сти БССР», 1957. Минск, 1958, 15—23.— Проведено исследование хим. устойчивости ряда стекол отечественных з-дов. Путем изменения хим. состава этих стекол получены составы, отличающиеся повышенной хим. устойчивостью. Данное исследование ценно тем, что позволяет осуществить выработку улучшенных составов стекол, не нарушая принятый в настоящее время технологич. процесс и сохраняя другие свойства этих стекол на прежнем уровне. Рекомендуются составы для произ-ва листового стекла: № 4, № 4—25, № 4—25—1. По комплексу свойств лучшим стеклом признано стекло № 4—25—1. Составы даны в таблицах. И. Михайлова

9К327. **Производство технических стекол.** Trier W. Herstellung technischer Gläser. «Glaswelt», 1960, 4, № 10, 296—298 (нем.).—Рассматриваются сырьевые материалы, печи, условия плавки, выработки и формования различных технич. стекол. Приводятся типовые промышленные составы: полых стекол, оконного, термометрич., иенского приборного 20, ампульного (фиолакс), электроколбочного, хим. и электротехнич. стекол, для стеклянного волокна. З. Бронштейн

9К328. **Опыт выработки аккумуляторных сосудов большой емкости механизированным способом.** Миллер А. Х. «Стекло и керамика», 1960, № 12, 16—17.— Описание технологии произ-ва сосудов С-20 на ванной печи методом механизированного прессования. Даны схема пресса и общий вид машины. Опыт успешно осуществлен на стекольном з-де «Красный Май». И. Михайлова

9К329. **Стеклянная тара.** Wirtanen Maunu. Lasi — suosittu pakkaus. «Tekn. kem. aikakauslehti», 1960, 17, № 17, 601—604 (финск.; рез. англ.).—Рассмотрены вопросы состава стекла для произ-ва бутылок, их прочности и применения. Обсуждается развитие произ-ва стеклянной тары. Из резюме автора

9К330. **О прочности тарного стекла.** Jong J. de. Sterkte van verpakkingsglas. «Verpakking», 1960, 13, № 3, 248—256 (гол.)

9К331. **Специальные стекла.** Blizzard John R. Specialty glass keeping pace with needs of space age. «Amer. Glass Rev.», 1960, 81, № 1, 24—25 (англ.).—Обзор. Описан ряд стекол, применяемых для спец. целей: для остекления (иллюминаторы космич. кораблей), для защиты от вредных излучений; для изготовления электронагревательных экранов и панелей, трубопроводов, веркал телескопов и т. д. И. Михайлова

9К332. **Стекло, поглощающее инфракрасные лучи.** Nowak Lutosław, Siudyka Stanisław. Szkło pochłaniające promienie podczerwone. «Szkło i ceram», 1960, 11, № 12, 361—364 (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Разработана технология произ-ва листового стекла, поглощающего ИК-лучи (0,7—3,0 μ), основанная на введении сидерита в шихту и плавке в восстановительной среде. Резюме авторов

9К333. **О производстве и применении светочувствительного стекла.** Бондарев К. Т., Бородай Ф. Я. «Стекло и керамика», 1960, № 10, 1—4.—В экспериментальном цехе Константиновского з-да «Автостекло» разработаны литиевые составы светочувствительных стекол (СС), несколько отличные от обычно применяемых. Хим. состав стекол (в %): SiO_2 79—81, Al_2O_3 3—7, Li_2O 10—15, Na_2O или K_2O 2,5—4, CeO_2 0,015—0,05, SnO_2 0,03—0,1, AgCl 0,1—0,4. При подборе составов найдено, что Cu_2O обладает слабой светочувствительностью, а Ag дает наилучшие результаты при введении его в виде AgCl. Подробно описаны условия плавки и режимы облучения, термообработки и травления. Показаны области применения СС. И. Михайлова

9К334. **Развитие производства стекловолокна в США.** Zawadzki Antoni, Wieczorkowski Zbigniew. Rozwój przemysłu włókien szklanych w USA. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 12, 365—367 (польск.).—Обзор. И. Михайлова

9К335. **Стеклянное волокно и его применение.** Хаяси Юкити. «Киндзоку, Kinzoku, Metals», 1960, 30, № 18, 42—47 (японск.)

9К336. **Автоматизация процесса вытягивания стеклянных трубок.** Roumégous A. Automatisation d'un groupe d'étirage de tubes de verre. «Automatisme», 1960, 5, № 10, 369—374 (франц.)

9К337. **Обзор методов нанесения керамических покрытий.** Кавасима Тихиро, Мурата Дзюмпиро. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, 11, № 4, 123—130 (японск.).—Приведены краткие сведения о технологии нанесения керамич. покрытий, в частности о технологии покрытия различных марок стали карбидами, нитридами, боридами, силицидами, окислами, методами эмалирования, распыления расплавов в пламени, испарения металлов и плазменным методом. Библ. 7 назв. М. Гусев

9К338. **Стекло системы $Na_2O—TiO_2—SiO_2$ как основа эмалей для алюминия.** Варгин В. В., Гуторова Л. Л. «Стекло и керамика», 1960, № 10, 22—25.— Изучен ряд стекол состава $Na_2O \cdot 2(SiO_2 + TiO_2)$, в которых содержание TiO_2 изменялось от 0 до 17% моля. Определялись хим. устойчивость зерновым методом и плавкость методом растекаемости по наклонной Al-пластинке капли, образующейся при нагревании в течение 7 мин. штабика стекла. Максимум устойчивости к воде стекла соответствует составу: $1Na_2O \cdot 1TiO_2 \cdot SiO_2$. Частичная замена TiO_2 на B_2O_3, а также введение Li_2O повышает хим. устойчивость. В результате исследования синтезировано стекло № 13 состава (в вес.%): SiO_2 36,6, TiO_2 24,7, B_2O_3 4,0, Na_2O 30,7, Li_2O 4, которое при т-ре 570° хорошо растекается на Al-подложке и отличается высокой устойчивостью к действию воды, 4%-ной CH_3COOH, 10%-ной лимонной к-те при 20°. На основе этого состава разработаны практич. составы эмалей для Al. Содержание Na_2O, TiO_2 и SiO_2 в этих эмалях составляет > 80%. Свойства их даны в таблице. И. Михайлова

9К339. **Изготовление стеклянной посуды из стекла с имитацией под лак.** Ямада Такио. [Комацу Сусуму]. Японск. пат. 7400, 18.06.60.—На поверхность стеклянной пластины Au, Ag или каким-либо другим безвредным для человеческого организма пигментом наносят узор, подогревают стекло до т-ры размягчения (~600°), помещают в форму для формования. Полученное изделие покрывают с наружной стороны цветной глазурью и обжигают при ~550°. М. Гусев

9К340. **Усовершенствованная электрическая печь для плавки и осветления стекла.** Gell Philip Anthony Maunsell. Improvements relating to electric furnaces for melting and refining glass. [Elemelt Ltd]. Англ. пат. 845981; 845982, 24.08.60.—Предлагается электрич. стекловаренная печь с пластинчатыми электродами (Э), расположенными у противолежащих боковых стен печи. Для повышения эффективности плавки и осветления нижняя и боковые стороны Э располагаются от стенок и дна печи на расстоянии ~50 *мм*. Электрич. сопротивление огнеупорной кладки должно быть больше, чем у примыкающей к ней стекломассы, т-ра которой изменяется от 1500 до 1600°. Максим. т-ра в объеме стекломассы, заключенном между Э, 1640°. Для кладки печи необходимо применять плавленые литые огнеупоры из окислов ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2 или их сочетаний. Патентуемая электропечь рекомендуется для варки стекол боросиликатного состава, электропроводность которых можно искусственно повышать

путем добавок соединений щел. металлов, обладающих способностью к электролитич. диссоциации. Состав и кол-во этих соединений не должны ухудшать качества стекла. В качестве добавок применяют соли Li, Na или K, напр., NaCl или Li_2CO_3 (0,01—0,25 вес.%). Может также вводиться добавка петалита или других Li-содержащих минералов. Е. Глиндзич

9К341. Электрическая печь для плавки кварца. Vatterodt Karl. Elektrisch beheizter Schachtofen zum Schmelzen von Quarz. [Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.]. Пат. ФРГ 1069846, 12.05.60.—Предлагается шахтная электропечь для плавки и непрерывной выработки труб из кварца или высококремнеземистого стекла, характеризующаяся следующими особенностями: нагреватели (Н) из молибденовой или вольфрамовой проволоки, находящиеся в атмосфере инертного газа, располагаются вокруг цилиндрич. плавильного тигля параллельно осям последнего и шахты; во избежание ослабления Н при их удлинении, они находятся в натянутом состоянии, что осуществляется путем жесткого закрепления одних концов проволок к неподвижным, а противоположных концов — к подвижным клеммам, чем обеспечивается требуемая степень натяжения. Печь патентуется в двух вариантах применительно к конструктивным особенностям систем, управляющих равномерным и одинаковым натяжением всех Н; в одном случае натяжение регулируется подвижной конструкцией и весом нижней части печи, в другом — степень натяжения регулируется под воздействием двух систем пружин разных размеров и силы. В обоих вариантах регулирующая система предусматривает две степени натяжения; переход от одной степени к другой, применительно к изменению длины Н при изменении т-ры их нагрева, осуществляется автоматически. Поверхности отдельных элементов регулирующих механизмов рассчитываются достаточно большими и на достаточном отделении от зон излучения с тем, чтобы их т-ра не превышала 200°. Л. Лифшиц

9К342. Стеклянные детали для электрической аппаратуры. Broderick Edward J., Morrissey William J. Glass component for electrical apparatus. [General Electric Co.]. Пат. США 2924636, 9.02.60.—Предложен ряд стекол, рекомендуемых для изготовления изоляторов, применяемых в электрич. аппаратуре (трансформаторах, конденсаторах и т. п.). Составы стекол находятся в следующих пределах (предпочтительное содержание указано в скобках в вес.%): SiO_2 38,5—55 (45—47,5), Al_2O_3 15—25 (19—20), CaO 8,5—17,5 (9,5—10), MgO 2,5—7,5 (6,9—7,5), B_2O_3 12,5—25 (14—15), Na_2O 0—1,0 (0,25—0,55), K_2O 0—0,55 (0,25—0,55), CeO_2 0,75—4,0 (1,5—4,0), TiO_2 0,5—2,0 (0,45—1,5). Отношение содержания окиси Ce к двуокиси Ti должно быть 2. Наилучшие результаты получены при соотношении $CeO_2 : TiO_2 = 3 : 1$. Приведен состав шихты, применяемой для получения указанных стекол. Плавка стекла производится в электрич. печи при т-рах 1250—1300°, отжиг — при 550—625°. Технологич. характеристики стекла приведенного состава дают возможность изготавливать изделия центробежным способом. Указанные стекла поглощают УФ-лучи (< 400 $m\mu$) и пропускают лучи видимой части спектра, имеют низкий коэф. термич. расширения и высокую т-ру размягчения. Стекла обладают повышенной хим. устойчивостью. И. Аснович

9К343. Нанесение люминесцентных покрытий на внутреннюю поверхность электрических ламп. Оцубо Хироити, Синовара Сигэру. [Хитати рампу кабусики кайся]. Японск. пат. 6875, 10.06.60.—Стеклянную лампу (Л) в форме трубки, внутреннюю поверхность которой хотят покрыть люминесцентным составом, соединяют с распылительным устройством в виде трубки (Т), внешний диаметр которой равен или несколько больше внутреннего диаметра Л. Примерно в центре Т имеется кольцевая перегородка, по окружности которой расположен ряд отверстий небольшого диаметра; в центре перегородки имеется отверстие распылителя, смонтированного вместе с Т. В нижней части Т имеется патрубок, по которому подается сжатый воздух, для распыления люминесцентного состава. После окончания операции нанесения покрытия на внутреннюю поверхность Л, Т убирается. Описанный метод дает возможность получить равномерный слой покрытия. М. Гусев

9К344. Способ получения тонких светопоглощающих слоев на твердых пропускающих или отражающих излучение подложках, в частности на стекле. Schröder Hubert. Verfahren zum Herstellen dünner, lichtabsorbierender Schichten auf festen, strahlungsdurchlässigen oder-reflektierenden Unterlagen, insbesondere Glas. [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 1063773, 28.01.60.—Изобретение предусматривает получение на стекле или пластмассах тонких слоев, которые содержат исключительно или преимущественно неорганич. в-ва, сообщающие подложкам необходимые светопропускающие свойства. Соединения наносятся на подложку совместно с содержащей их тонкой пленкой-носителем (ПН) и затем путем последующего восстановления переводятся в состояние, обеспечивающее желаемую степень поглощения света. Восстановление осуществляется в газообразных средах при повышенной т-ре или оно может происходить благодаря контакту с твердыми или жидкими восстановителями, добавляемыми к ПН и начинающими действовать при повышенной т-ре. К ПН добавляют органич. соединения, которые при нагревании выделяют CO или C, и полученную смесь наносят на подложку. Для получения ПН применяют кремнекислоту в смеси с окисью Ti, Sn, Zr или Th, а в качестве красителей пленки используют соли, эфиры или другие органич. соединения Fe, Co, Ni, V, Pt или какого-либо другого металла Pt-группы. Согласно другому варианту, ПН можно изготавливать из моноокиси Si или фторидов путем испарения в вакууме, а в качестве красителей следует применять окислы As, Sb, Bi, Te, Ti, Mo, W, Sn или Pb. Е. Глиндзич

9К345. Смотровое стекло, покрытое с одной или двух сторон прозрачным защитным слоем, и способ его изготовления. Schröder Hubert, Kaufmann Reinhard. Ein- oder beiderseitig mit transparenter Schutzschicht überzogenes Sichtglas und Verfahren zu seiner Herstellung. [Jenaer Glaswerk Schott & Gen]. Пат. ФРГ 1062901, 14.01.60.—Смотровое стекло характеризуется тем, что защитные слои состоят из свободного от р-рителей термостойкого до 250° покрытия из неорганич. окисных соединений (металлы IV группы; смесь SiO_2 и TiO_2 или ZrO_2) и металло- или металлоидоорганич. примесей (соединения типа $R''(MeORR')_x \cdot MeRR'R''$ или $R''(MeOR)_x \cdot MeRR''$, где Me может быть 3- или 4-валентным металлом или металлоидом, а R, R′ и R″ — любой органич. радикал. R′ и R″ частично могут быть заменены галоидами. Me представляет собой Al, Si, Sn или Ti, или смесь этих элементов). Содержание примесей колеблется в пределах 5—15% от веса готового нанесенного слоя. Защитные слои наносят на стеклянную поверхность центробежным способом, путем пульверизации, погружением или окунанием. Образующаяся пленка высушивается, а затем р-рители и возможные летучие продукты р-ции удаляются при нагревании. В. Мейтина

9К346. Процесс и устройство для покрытия изделий, в частности стеклянных, погружением в жидкость, затвердевающую при повышенной температуре.— Procédé et dispositif pour le revêtement d'objets, notamment en verre, par immersion dans in liquide se figeant par élévation de température. [Soc. Verrière de la Brie & du Bugey]. Франц. пат. 1210420, 8.03.60.—Предложен процесс покрытия изделий, в основном стек-

лянных, слоем пластич. материала (напр., пластифицированного поливинилхлорида). Предварительный подогрев изделий перед погружением в ванну производится при 130—180°, что наряду с удлинением выдержки способствует сохранению изделием запаса тепла, коагуляции пластич. материала требуемой толщины по выходе из ванны, сокращению времени выдержки в ванне, ускорению процесса охлаждения изделий. Устраняется необходимость электростатич. сушки или сушки ИК-лучами. Равномерному распределению осадка способствуют достаточный градиент т-р в печи для предварительного подогрева изделий и миним. перемещение изделия в ванне. Установлено, что скорость вертикального погружения изделий следует по ур-нию $V = K \sin^2 \alpha$, где V — скорость погружения, K — константа, зависящая от вязкости пластич. материала, α — угол, образуемый профилем изделия с горизонталью. Ф. Шафит

9К347. Нанесение цветных рисунков на стеклянные изделия. Амэмия Киното. Японск. пат. 2288, 9.04.59.—На поверхность стекла р-ром Au или Pt в царской водке наносят рисунок или надпись, который просушивают и покрывают прозрачной или непрозрачной глазурью (Г); коэф. расширения последней должен быть равен коэф. расширения стекла. Пока Г еще не просохла, на ней при помощи небольших кусочков стекла или тонкой стеклянной проволочки выкладывают какой-либо узор; для устранения неровностей на поверхности стекла покрывают последнюю вторым слоем Г и тонким слоем стеклянного порошка с размером частиц 0,8—1,2 *мм*; просушивают Г, помещают стекло в печь и нагревают его постепенно в течение ~1 часа до 200—250°, после чего резко повышают т-ру в печи до 400—450°; затем вновь резко повышают т-ру до т-ры сплавления стекла с Г (~560—600°), после чего снижают т-ру до ~520°, а затем доводят ее до 20°. М. Гусев

9К348. Метод изготовления полукристаллических керамических изделий. Stookey Stanley D. Method of making a semicrystalline ceramic body. [Corning Glass Works]. Пат. США 2933857, 26.04.60.—Метод получения полукристаллич. керамич. изделий с высоким коэф. линейного расширения (КЛР), пригодных для соединения с такими металлами, как Al, Cu и сплавами типа латуней. Изделия изготовляют из стекол, сплавленных при 1400° и содержащих (в вес.%): SiO_2 85—92, Na_2O или K_2O 6,5—15, Al_2O_3 0,8 и F 0—5. Общее содержание SiO_2 и щел. окисла должно быть $\geqslant 92\%$. Изделия отжигают в интервале 600—900° до тех пор, пока их КЛР не станет равным $175 \cdot 10^{-7}$ при 0—300°. КЛР в интервале 0—300° для отдельных составов достигает значения $300 \cdot 10^{-7}$. В. Кушаковский

9К349. Производство стеклянного волокна. Karlovitz Béla, Lewis Bernard, Elbe Guenther von. Glass fiber production. [Combustion and Explosives Research, Inc.]. Пат. США 2925620, 23.02.60.—Предложен способ произ-ва стеклянного волокна (СВ) из стеклянных стержней, диаметр которых меньше обычного листового стекла, порошка или расплава с использованием стабилизированного турбулентного пламени. Процесс включает стадию ускорения горючей смеси, что может быть осуществлено как с помощью спец. камеры сгорания с узким выходным отверстием, так и без нее с помощью примыкающего вспомогательного пламени. Регулируя скорость, давление, предварительный подогрев топливно-воздушной смеси (либо одного из ее компонентов), можно получать различную т-ру пламени. Значительно повысить т-ру пламени можно, используя топливо с высокой т-рой сгорания. При таких условиях можно получить СВ из тугоплавких стекол или в-в (напр., кварц или Al_2O_3). Турбулентное пламя дает возможность получать извитое СВ. З. Михайлова

9К350. Способ производства стеклянного волокна с металлическим покрытием. Whitehurst Harry B., Otto William H. Method of producing glass fibers with metal coatings. [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2928716, 15.03.60.—Способ повышения абразивной устойчивости стеклянного волокна (СВ) путем создания на его поверхности металлич. пленки, состоящий в том, что затвердевшее, но не остывшее СВ проходит через щель сосуда, в которую непрерывно подается расплавленный металл. При этом на СВ остается тончайшая пленка металла. Для покрытия могут быть использованы различные легкоплавкие металлы и сплавы: Zn, Sn, 90% Sn + 10% Ag и др. Металл плавится в спец. сосуде, из которого по протокам подается в щель для покрытия СВ. Место контакта СВ с металлом определяется тем, что СВ должно иметь т-ру, равную или несколько большую, чем металл. Это необходимо для того, чтобы не вызвать вторичного подогрева СВ, а следовательно, не деформировать его и полностью исключить возможность кристаллизации стекла. З. Михайлова

9К351. Маркировка стекловолокнистых изделий. Motter Theodore J. Identification of glass fiber mats. [L. O. F. Glass Fibers Co.]. Пат. США 2920202, 5.01.60.—Предложен метод маркировки изделий из стеклянного волокна нанесением на поверхность изделия (пульверизацией или другим способом) водн. р-ра 3-натриевого производного β-нафтол-6,8-дисульфокислоты, конц-ия которого может изменяться от 0,3 до 1 вес.%. Изделие, обработанное этим р-ром, флуоресцирует под воздействием УФ-света. После высыхания изделия метка не видна и теряет способность к флуоресценции. Повторное смачивание метки эту способность восстанавливает. Р-р может быть нанесен на все изделие или только на часть его; нанесение р-ра может быть совмещено с пропиткой стекловолокна смолами, а сушка — с процессом полимеризации смол. З. Михайлова

9К352. Индикаторный механизм для использования в операциях по изгибу стекла. Richardson Ronald E. Indicator mechanism for use in glas bending operations. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Австрал. пат. 225669, 4.12.59.—Предложен индикаторный механизм (ИМ), основной деталью которого является усик, касающийся нижней поверхности стекла и двигающийся вокруг пальца, укрепленного на стойке. Двигающийся усик соединен с указателем, перемещающимся по шкале, по которой отмечается величина прогиба стекла. ИМ монтируется на форме для моллирования в том месте, где можно наблюдать за процессом гнутья через смотровое окно печи. З. Михайлова

9К353. Сцепляющая подложка для эмалей на алюминии или сплавах алюминия. Hüttig Werner. Haftgrundlage für Email-Schichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen. [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 1069449, 5.05.60.—После обезжиривания алюминия или его сплавов на поверхности изделия получают слой гидроокиси алюминия структуры бемита. Для этого изделия выдерживают 5 час. в атмосфере водяного пара, толщина слоя бемита должна быть 1—8 μ. Эмаль желательно наносить через 5 суток, чтобы бемит прошел старение. Эмаль состава (в %): PbO 18, Na_2O 12, Li_2O 4, K_2O 8, SnO_2 5, ZnO 8, Al_2O_3 4, B_2O_3 14, SiO_2 12, TiO_2 5, P_2O_5 10. Испытания показали высокую прочность сцепления однослойного покрытия, имевшего толщину 30 μ, как к механич. испытаниям, так и к воздействию 20%-ного р-ра HNO_3 в течение 21 суток. М. Серебрякова

9К354. Эмаль с высокой прочностью на удар и способ ее изготовления. Adlassnig Karl. Email mit hoher Schlagfestigkeit und Verfahren zu seiner Herstellung. [Eisenwerke Kaiserslautern]. Пат. ФРГ 1068083, 21.04.60.—Для повышения механич. и термич. стойкостей пудровых эмалей для хим. аппаратуры предла-

гается добавлять к ним 2—15% карбидов, боридов и (или) нитридов Ti, Zr, Mo, Cr, V, W, а также SiC, $BaSO_4$, $ZrSiO_4$ и(или) кварцевую муку. Предварительно эти добавки должны быть измельчены до размера частиц в десять раз тоньше, чем эмалевая пудра. Желательно предварительно перемешать их с пудрой в отношении 1 : 1 и только тогда перемешивать с общей массой пудры. Можно подвергнуть смесь предварительному фриттованию. Во время обжига добавки не растворяются в расплаве, образуя систему с большим кол-вом фазовых границ, что увеличивает ее эластичность и механич. прочность. При покрытии изделий слои эмали с добавками можно чередовать со слоями стекловидной эмали без добавок. М. Серебрякова

9К355. **Состав шихты для изготовления белых титановых эмалей.** Heimsoeth Werner, Bock August. Schmelzversatz zur Herstellung titangetrübter weißer Emails. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 973699, 5.05.60.—Для получения безборных титановых эмалей с высоким глушением рекомендуется вводить в их состав ~14% ZnO и 16% TiO_2, а также небольшие кол-ва окислов щел.-зем. металлов, в частности BaO, и соединений F. Приведены 4 состава, один из них (в %): SiO_2 38,7, Al_2O_3 1,8, Na_2O 11,6, K_2O 1,0, CaF_2 7,0, CaO 0,3, NaF 8,6, ZnO 14,5, TiO_2 16,5. М. Серебрякова

9К356. **Способ получения эмалей.** Друченко В. А., Зарский И. А., Махлин А. Н. Авт. св. СССР 128548, 15.05.60.—Способ получения эмалей при помощи диспергирования пигментов в связующем, отличающийся тем, что с целью повышения качества эмалей и улучшения условий труда диспергирование исходного сырья производят при помощи ультразвуковых колебаний. Г. Геращенко

9К357. **Аппарат для тонкого измельчения суспензий, например эмалей.** Гордон С. Н. Авт. св. СССР 130331, 15.07.60.—Аппарат для тонкого измельчения суспензий, состоящий из цилиндрич. резервуара, загруженного шарами, в центре которого установлена вращающаяся труба с радиально закрепленными на ней стержнями для перемешивания шаров. Для интенсификации процесса внутри трубы центрично встроен совершающий по вертикали возвратно-поступательное движение вал, снабженный на нижнем конце перфорированной чашей для удерживания шаров, имеющей контур, соответствующий контуру днища резервуара. Г. Геращенко

9К358. **Бескремнеземно- бессвинцово - фосфатная эмаль для алюминия и его сплавов.** Безбородов М. А., Гришина Н. П. Авт. св. СССР 128721, 15.05.60.—Предлагается бескремнеземно-бессвинцово-фосфатная эмаль для Al и его сплавов состава (в %): K_2O 3,9, Al_2O_3 12,2, B_2O_3 8,4, P_2O_5 44,4, NaF 5,4, Na_2O 13,2, Li_2O 2,9, TiO_2 6,7, ZnO 2,9 и красители в виде мельничных добавок для получения цветных эмалей. Эмаль химически устойчива против 4%-ной уксусной к-ты и кипящей воды. Г. Геращенко

9К359. **Метод производства тонких пленок и изделия, содержащие эти пленки.** Cameron Angus E. Method for producing thin films and articles containing same. Пат. США 2932592, 12.04.60.—Описан метод получения молекулярных и тонких пленок из соединений металлов, напр. Ag или Cu, с неметаллич. элементами такими, как O_2, S, Se и Te. Пленки получают путем одновременного испарения из отдельных лодочек металлов и неметаллич. компоненты в вакууме и осаждения соединения на соответствующую подложку. Подложку предварительно обегаживают в вакууме 10^{-3}—10^{-6} *мм* рт. ст. Металлы нагревают до такой т-ры, при которой их давление паров равно $7{,}6 \cdot 10^{-3}$—$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. S, Se и Te нагревают соответственно до 120—130, 330—350 и 460—490°. Указанным методом изготовляют тонкие пленки, фильтры, полупроводники, оптич. фильтры, используя соответствующие подложки и различное время испарения, для получения пленок с различной толщиной. В. Кушаковский

См. также: Преломление и поглощение света некоторыми кристаллами и стеклами 9Б187. Дифракционные методы исследования стеклообразных в-в 9Б281. Исследование полимерного строения неорганич. стекол 9Б283. О деполимеризации неорганич. стекол и механич. резонансе 9Б284. Хим. особенности полимерных стеклообразующих в-в и природа стеклообразования 9Б287. Несмешиваемость жидких фаз в силикатных системах 9Б377. Диэлектрич. характеристики дымчатого кварца — природного и подвергнутого облучению χ- и γ-лучами 9Г22. Изготовление топливных элементов из стекла для ядерных реакторов 9К32. Стеклопластики 9П119, 9П175, 9П179

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *А. С. Пантелеев, М. Л. Степанова*

9К360. **Экспериментальные исследования механизма процессов гидратации молотой извести-кипелки.** Данилов Б. П. В сб. «Строит. материалы и конструкции». Сталино, 1959, 7—12.—С помощью электронного и поляризационного микроскопов исследован механизм процесса гидратации извести-кипелки. Для интенсификации р-ции гидратация осуществлялась горячей водой. Обнаружено, что при затворении извести-кипелки водой как при комнатной т-ре, так и при кипячении образуются в-ва, обладающие кристаллич. строением, причем в первом случае эти кристаллы имеют в основном сферич. форму, а во втором — удлиненную игольчатую. При работе с электронным микроскопом в известково-водных суспензиях без особых предосторожностей невозможно обнаружить $Ca(OH)_2$ в чистом виде, так как при соприкосновении с воздухом она покрывается пленкой аморфного $CaCO_3$, что затрудняет исследования и может привести к ошибочным выводам. В. Савельев

9К361. **О свойствах карбонатной извести.** Пантелеев А. С. «Строит. материалы», 1960, № 9, 16—18.—Карбонатная известь (КИ) получается путем тонкого измельчения смеси из 30—40% извести-кипелки и 70—60% известняка или мела. Введение в смесь известняка позволяет увеличить кол-во воды затворения, необходимой для полной гидратации негашеной извести, и получить достаточно удобообрабатываемый и прочный р-р, свободный от избыточных объемных деформаций. Проведенные исследования системы $CaO—CaCO_3—H_2O$ и свойства КИ показали, что твердение известково-песчаных р-ров на КИ в первые сроки обусловливается гидратацией соединений, не прогидратировавшихся до укладки р-ра, а также взаимодействием между $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. В дальнейшем твердение происходит за счет карбонизации $Ca(OH)_2$ и получения новых частиц $CaCO_3$. Образцы КИ сухого помола, содержавшие до 3% MgO и до 2% $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, выдержали стандартные испытания на равномерность изменения объема. При более высоком содержании MgO (> 6%) наступают явления неравномерного изменения объема. Мокрый помол КИ особенно с повышенным содержанием MgO, имеет преимущество перед сухим. При сухом помоле КИ рекомендуется вводить двуводный гипс. Б. Левман

9К362. **Освоение технологии производства крупных стеновых блоков методом варки сырьевой силикатной смеси.** Зуйков Г. Г., Данилов Б. П. В сб. «Строит. материалы и конструкции». Сталино, 1959, 36—39.—Разработана новая технология произ-ва крупноразмерных

силикатных изделий, основанная на том, что силикатная масса обрабатывается в течение 20—30 мин. при 100° в спец. смесителе, при этом происходит сильное диспергирование извести. Смеситель оборудован двумя шнеками, вращающимися в противоположном направлении, и заключен в кожух, образующий паровую рубашку, в которую поступает пар под давл. 2—3 *ати*. Блоки формуются в металлич. формах без принудительного уплотнения и запариваются в автоклаве при 8 *ати*. Расход извести активностью 60% на 1 $м^3$ литых изделий составил в среднем 200—220 *кг*. При изготовлении по новой технологии щелевидных блоков с автоклавной обработкой в течение 10 час. расход извести составлял 150—180 *кг/м*^{3}. Б. Л.

9К363. **Цементная промышленность КНР.** Сыркин Я. М. «Научн. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-т цементн. пром-сти» 1960, № 7(38), 35—37

9К364. **ИК-спектрография гидросиликатов кальция.** Corradini Giorgio, Mariani Eugenio. Spettrografia i. r. di silicati idrati di calcio sintetici. «Ricerca scient.», 1960, 30, № 9, 1346—1358 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Методом ИК-спектрографии (длины волн 1—15 μ) исследованы структуры гидросиликатов Са, полученных при гидратации C_3S и β-C_2S, а также синтезированных из извести и силикагеля. Отмечается, что структуры гидросиликатов обоих типов аналогичны и состоят из тетраэдров SiO_4.

Из резюме авторов

9К365. **Пути усовершенствования концентраторов шлама.** Хохлов В. К., Кройчук Л. А. «Научн. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-т цемент пром-сти», 1960, № 9(40), 6—8

9К366. **Непрерывно действующий прибор для контроля реологических свойств цементного шлама.** Papadakis Michel, Bombled Jean-Paul. Réalisation d'un appareil à fonctionnement continu destiné au contrôle rhéologique des pâtes de cimenterie. «Rev. matér. constr. et trav. publics», 1960, № 537, 157—159 (франц.).—С целью автоматич. контроля реологич. характеристик цементного шлама перед его подачей во вращающуюся печь предложен прибор — «консистометр», представляющий собой цилиндрич. сосуд с конусообразным дном, заканчивающимся патрубком диам. 12 и длиной 100 *мм*. Скорость протекания шлама через него при постоянном давлении тем больше, чем больше его текучесть. Струя шлама, выходящая из патрубка, попадает на горизонтальную пластинку 20 × 30 *мм*, которая связана с нитью весов. Каждому значению текучести соответствует своя скорость истекания, т. е. определенная сила удара и определенное положение пластинки. Движение пластинки, имеющей амплитуду колебания 20 *мм*, позволяет судить о силе, действующей на пластинку, которая, в свою очередь, определяется реологич. характеристиками материала, его объемом и высотой падения. Высота падения постоянна и равна 60 *см*, объем также считается постоянным, он лишь незначительно колеблется с уменьшением водосодержания шлама. И. Кузнецова

9К367. **Непрерывный способ приготовления сырьевых смесей — основа создания цементного завода-автомата.** Стрелков М. И., Крыжановская И. А., Сыркин Я. М., Киряева Э. Е., Здоров А. И. «Цемент», 1960, № 5, 14—18.—Рассматриваются новые схемы подготовки сырья по мокрому и сухому способам произ-ва, позволяющие снизить расходы на строительство и эксплуатацию сырьевых цехов, получить однородный продукт и применить автоматизацию производственных процессов. Резюме авторов

9К368. **Изучение диэлектрических свойств твердеющего цемента.** Le Bot Jacques. Contribution à l'étude diélectrique de la prise des ciments. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 9, 1640—1642 (франц.)

9К369. **Изучение процессов тепловыделения цементов в начальные сроки твердения.** Левчук Н. А. «Тр. Харьковск. ин-та инж. ж.-д. трансп.», 1960, вып. 39, 19—27.—Исследовалось влияние на тепловыделение (Т) минералогич. состава, тонкости помола, различных добавок, длительности хранения и т-ры гидратации. Для изучения Т в раннем возрасте определялось нарастание пластич. прочности (получение пластограмм), определение степени гидратации в разные сроки твердения и определение Т во времени (получение теплограмм). Установлено, что теплограммы находятся в хорошем соответствии с пластограммами. Повышение тонкости помола увеличивает Т в первые сроки твердения. Длительность периода формирования структуры у цементов различного минералогич. состава соответствует максим. Т. С увеличением содержания C_3A период формирования структуры сокращается. Цементы с повышенным содержанием C_3S отличаются большим Т. При повышенном содержании C_3A и значительном — C_3S максим. Т проявляется в более раннее время. Добавление трепела вызывает увеличение или уменьшение Т, в зависимости от величины добавки и содержания C_3S. Хранение цемента в течение 3 месяцев приводит к уменьшению Т. Е. Штейн

9К370. **Методика анализа пиритных огарков.** Лукина М. Н. «Научн. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-т цементн. пром-сти», 1960, № 8(39), 28—32

9К371. **Влияние различных добавок на свойства магнезиальных цементов.** Роях С. М., Мышляева В. В., Осокина Т. А. «Научн. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-т цементн. пром-сти», 1960, № 9(40), 38—42.—Проведена работа по изучению возможности получения пуццоланового магнезиального портланд-цемента на Подольском з-де. В качестве добавок использовались тульский и липецкий шлаки, брянский и хотьковский трепелы, $CaCl_2$ и $MgCl_2$. Установлено, что вследствие резкого снижения прочности магнезиального цемента на сжатие при 30%-ной добавке трепела выпускать пуццолановый портланд-цемент на основе клинкеров Подольского з-да не рекомендуется. Целесообразнее всего выпускать шлаковый магнезиальный портланд-цемент с комбинированной добавкой 25% гранулированного тульского или липецкого доменного шлака и 15% брянского или хотьковского трепела. Для ускорения процессов твердения рекомендуется вводить в бетоны на магнезиальных цементах 1% $CaCl_2$ или $MgCl_2$. М. Степанова

9К372. **Петрографический анализ — оперативный метод контроля производства.** Будницкая И. С. «Цемент», 1960, № 5, 32.—Описан способ определения коэф. насыщения по результатам петрографич. анализа клинкера, разработанный на Белгородском цементном з-де. М. Степанова

9К373. **Влияние минералогического состава и структуры глиноземистых шлаков на способность к гидравлическому твердению.** Торопов Н. А., Карамушко Р. И. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 35—45.—Исследовались гидравлич. свойства 16 составов высокоглиноземистых синтетич. шлаков в зависимости от их фазовой и минералогич. характеристики. Содержание CaO в шлаках изменялось в пределах 36—48%, SiO_2 4—13% и Al_2O_3 39—60%. Каждый из 16 шлаков охлаждался быстро (грануляция в воде) и медленно (в печи); часть гранулированных шлаков отжигалась. В результате определения хим. и минералогич. состава, петрографич. и термич. анализа, а также физико-механических испытаний было установлено, что гранулированные шлаки обладают очень слабыми вяжущими свойствами. Повышение содержания SiO_2 приводит к резкому снижению активности. Из общего числа 16 стекловидных шлаков представляют интерес лишь 6, использование которых является возможным при введении возбудителей твердения. Из числа кристаллических шлаков наиболее высокую и наиболее устойчивую прочность имеют моно-

алюминатные шлаки и наименьшую — шлаки с большим содержанием геленита. Прочность отожженных шлаков в 2—3 раза превышает прочность гранулированных. Наименьшую прочность также имеют шлаки при повышенном содержании геленита. Е. Штейн

9К374. **О влиянии величины добавки гипса и степени измельчения известково-шлакового цемента на его активность.** Попко В. Н. «Строит. материалы», 1960, № 9, 30—32.—Исследовалось влияние добавки гипса (содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в камне — 94%) на активность известково-шлакового цемента при использовании кислого гранулированного доменного шлака, извести-кипелки (25% от веса смеси) и извести-пушонки (30% от веса смеси) при размоле до уд. поверхности порядка 3000, 4000 и 6000 *см²/г* и при твердении цемента на воздухе и пропаривании. Величина добавки гипса составляла 2,5, 5 и 7,5% по весу (сверх 100%). Наибольшая прочность оказалась в подавляющем большинстве случаев при 3—4%-ной добавке гипса в случае пропаривания и 5—6%-ной при твердении гипса на воздухе. Установлено исключительно большое значение тонкости помола. Так, при уд. поверхности порядка 3000 *см²/г* активность пропаренного цемента на пушонке составила 131 *кг/см²* и на кипелке — 300 *кг/см²*, а при уд. поверхности 6000 *см²/г* — соответственно 355 и 660 *кг/см²*; при твердении на воздухе в течение 7 суток соответственно 80 и 152 *кг/см²* и 183 и 416 *кг/см²* (образцы 2 × 2 × 2 *см*). Е. Штейн

9К375. **Анализ результатов испытания цемента по Югославскому стандарту В.С1.010, проведенного Институтом гражданского строительства в Загребе.** Špringer Z. Analiza rezultata ispitivanja cementa po JUS B.C1.010 redovite kontrole tvornica cementa u N. R. Hrvatskoj, koju provodi Institut građevinarstva Hrvatske — Zagreb. «Cement» (Jugosl.), 1960, 4, № 2, 51—61 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

9К376. **Экспериментальные исследования стойкости портланд-цементов на износ.** Postacoğlu Bekir. Recherches expérimentales sur la résistance à l'usure des ciments Portland. «Istanbul tekn. üniv. bül.», 1959, (1960), 12, 15—40 (франц.; рез. турецк.).—Изучено влияние различных факторов (свойств цемента, тонкости помола его и др.) на стойкость бетонных покрытий. Отмечается, что в ряде случаев цементы с пониженной прочностью на сжатие обладают высокой износостойкостью. М. Степанова

9К377. **Упрочнение футеровки вращающейся печи.** Хвостенков С. И. «Цемент», 1960, № 5, 29.—Приведена схема футеровки у концевых обрезов печей с применением металлич. пластин, привариваемых к корпусу печи. Предлагаемый способ футеровки опробован на з-дах «Первомайский» и Краматорском. М. Степанова

9К378. **Холодильники для цементных печей.** Šafář J. Chladiče cementářských rotačních pecí. «Stavivo», 1960, 38, № 11, 366—370 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Приведены основные параметры холодильников разного типа: барабанных, рекуператорных, колосниковых. Из резюме автора

9К379. **Конструктивные и режимные характеристики вращающихся печей. (В порядке обсуждения).** Ходоров Е. И. «Цемент», 1960, № 5, 5—10

9К380. **Работа шаровой загрузки в цементной мельнице при помоле предварительно измельченного клинкера.** Крыхтин Г. С. «Научн. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-т цементн. пром-сти», 1960, № 7 (38), 20—24

9К381. **Новый цементный завод в США.** Herod Buren C. Southwestern boosts capacity with new Texas plant. «Pit and Quarry», 1960, 53, № 1, 164—169, 172 (англ.).—Фирма Southwestern Portland Cement Company построила в г. Одесса (шт. Техас) новый цементный з-д мощностью ~210 тыс. *т* цемента в год. З-д работает по сухому способу и оснащен вращающейся печью размером 3,45 × 120 *м*. К особенностям технологич. схемы относится тщательный контроль произ-ва с применением новейшей техники рентгенографич. анализа. Контроль качества на всех стадиях произ-ва осуществляется с центрального щита управления, установленного в заводской лаборатории. Автоматич. пробоотборники регулярно отбирают пробы материала, выходящего из сепаратора сырьевой мельницы. Кроме того, ежечасно определяется содержание основных компонентов в сырьевой смеси. Анализ производится автоматически с помощью рентгеноскопич. установки спец. конструкции («рентгено-спектрограф»). Другой особенностью технологии является отсутствие бункеров на сырьевых мельницах. Сырье после одностадийного дробления штабелируется, здесь же перемешивается и по системе закрытых транспортеров поступает прямо в мельницу. Б. Левман

9К382. **Новая техника в производстве бетона.** Apitzsch Wolfgang. Neue Technik in der Betonindustrie. «Baustoffindustrie», 1960, 3, № 9, 175—176 (нем.).—Описана технология произ-ва бетонных труб с предварительно напряженной арматурой. Л. Лифшиц

9К383. **Исследования контактных слоев цементного камня в бетоне.** Матвиенко А. Д., Лещинский М. Ю., Чернышев Ю. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 4, 83—87.—Петрографич. и термографич. методами исследования обнаружено, что контактные слои цементного камня характеризуются повышенным содержанием известковых соединений, причем эти слои могут состоять не только из портландита ($Ca(OH)_2$), но и из $CaCO_3$. В. Савельев

9К384. **Изучение прочностных характеристик крупнопористого бетона ультразвуковым импульсным методом.** Воробьев Ю. Л., Степаненко М. Г. «Тр. Харьковск. ин-та инж. ж.-д. трансп.», 1960, вып. 39, 67—74

9К385. **Определение физико-механических свойств растворов и бетонов резонансным методом.** Петков Вълчо. Използуване на резонансния звуков метод за определяне на физико-механичните свойства на разтворите и бетоните. «Строителство», 1960, 7, № 5, 23—26 (болг.)

9К386. **Применение ультразвукового прибора — бетоноскопа для исследования бетонных канализационных труб.** Kuczyński Jędrzej, Pyszňiak Józef. Zastosowanie betonoskopu ultradźwiękowego do badania wytrzymałości betonowych rur kanalizacyjnych. «Gaz, woda i techn. sanit.», 1960, 34, № 10, 382—388 (польск.)

9К387. **Защитные покрытия на основе гидрофобных материалов, перхлорвиниловых и эпоксидных лаков и эмалей.** Плунгянская М. Н. «Тр. Н.-и. ин-та бетона и железобетона Акад. стр-ва и архитект. СССР», 1960, вып. 15, 103—109.—Изучалось качество покрытий бетона фасадными перхлорвиниловыми красками марки ХФ, перхлорвиниловыми и эпоксидными лаками и эмалями, наносимыми непосредственно на бетон, на гидрофобизированную р-ром ГКЖ-94 в уайт-спирите поверхность, на битуминоэтиноловый грунт или на грунт ВХГМ. Краски ХФ, наносимые на бетон, проницаемы при длительном воздействии воды; этот дефект смягчается при нанесении красок на обработанную поверхность. Приводятся сравнительные данные о проницаемости и сопротивлении истиранию лаковых и эмалевых покрытий при различных видах грунта. Рекомендуется применение грунтов на основе холодных р-ров битумов. Е. Штейн

9К388. **Рост промышленности товарного бетона.** Ray B. J. Ready mixed concrete an expanding industry. «Public Works and Muck Shifter», 1960, 18, № 10, 401—404, 406—407 (англ.).—Приводятся данные о развитии произ-ва товарного бетона в Англии. Описывается оборудование, применяемое на з-дах товарного бетона, и

транспортные средства, обеспечивающие быструю доставку бетона высокого качества на стройки.

Б. Левман

9К389. Определение удобообрабатываемости бетона. Plowman J. M. Measuring the workability of concrete. «Cement, Lime and Gravel», 1960, **35**, № 10, 285—289 (англ.).—Сконструирован прибор и описан метод, позволяющий определять удобообрабатываемость бетонных смесей, укладываемых вибрированием в армированные конструкции. Примененная автором аппаратура состоит из наклонного лотка с закрепленным на нем вибратором. Наклонный лоток сконструирован так, что движение по нему бетонной смеси под действием вибрации моделирует укладку бетонной смеси в пространство между арматурой. Для определения удобообрабатываемости бетона на весах взвешивается определенное кол-во бетонной смеси, которая засыпается в съемную форму, находящуюся в верхней части лотка, и уплотняется вручную по стандарту. Затем наклонный лоток подвергается вибрированию, фиксируя при этом время (в секундах), необходимое для истечения из нижней части лотка половины исходного веса бетонной смеси, которое принимается за показатель удобообрабатываемости. Предварительные опыты, проведенные с бетонными смесями, имеющими различные консистенцию и гранулометрич. состав, показали близкое соответствие данных, полученных на наклонном лотке, с результатами определения удобообрабатываемости бетонных смесей методом осадки конуса.

В. Горшков

9К390. Температурные изменения в бетоне в условиях зимнего бетонирования. Pihlajavaara S. E., Syrjälä Heikki. Betonin lämpötilanmuutokset talvibetonointiolosuhteissa. Teoriaa ja sovellutusta. «Julk. Valtion tekn. tutkimuslaitos», 1960, № 50, 93 S., ill. (финск.; рез. англ.).

9К391. Заполнители для бетона. Удельный вес, водопоглощение, насыпной вес. Singleton-Green J. Aggregates for concrete. Specific gravity, absorption, bulk density. «Cement, Lime and Gravel», 1960, **35**, № 8, 219—222; «Quarry Managers' J.», 1960, **44**, № 9, 357—360 (англ.).—Приведены практич. соображения, касающиеся методики расчета бетонных смесей при использовании заполнителей различной влажности. В зависимости от содержания влаги заполнитель может быть полностью сухим, воздушно-сухим, насыщенным внутри, но сухим по поверхности и влажным. Указывается, что удельный вес заполнителя должен определяться в насыщенном поверхностно-сухом состоянии частиц. Большинство заполнителей, используемых при произ-ве бетонных работ, имеет низкую абсорбционную способность по отношению к воде. При использовании сухого заполнителя, обладающего высокой абсорбционной способностью, значительно изменяются удобоукладываемость и прочностные характеристики бетона. Приведены расчетные ф-лы для вычисления уд. веса, процентного содержания пор, а также абсолютного объема заполнителя.

В. Горшков

9К392. Влияние размера заполнителя на свойства бетона. Walker Stanton, Bloem Delmar L. Effects of aggregate size on properties of concrete. «J. Amer. Concrete Inst.», 1960, **32**, № 3, 283—298 (англ.).—Экспериментально исследовано влияние размера заполнителя на изменение физ.-мех. свойств бетонов при различном расходе цемента. В качестве заполнителя использовался кварцевый гравий, максим. крупность зерен которого соответствовала 9,5, 19, 38 и 63,5 *мм*. Содержание цемента в бетоне составляло 262, 392 и 525 *кг/м*^{3}. Опытами показано, что прочность при сжатии бетонов с расходом цемента 392 и 525 *кг/м*^{3}, содержащих заполнитель с максим. размером 38 и 63,5 *мм*, всегда ниже, чем прочность бетона на заполнителе размером 19 *мм*. Для бетона с расходом цемента 262 *кг/м*^{3}, по мере повышения максим. размера заполнителя, отмечается увеличение прочности при сжатии. Аналогичная зависимость получена для бетонов, содержащих воздухо-вовлекающие добавки. Для данного В/Ц прочность бетона снижается по мере увеличения максим. размера крупного заполнителя. Отношение между прочностью бетона и максим. размером заполнителя изменяется в зависимости от характера заполнителя. Снижение прочности, вследствие использования крупных заполнителей, в большинстве случаев отмечено для бетонов с высоким содержанием цемента. Данные по определению усадки при сушке показывают повышение объемных изменений бетонов, приготовленных на крупных заполнителях.

В. Горшков

9К393. Производство аглопорита из котельных шлаков в агломерационных чашах. Гофман В. В., Дергилева В. Е. «Строит. материалы», 1960, № 11, 28—29

9К394. Влияние поверхности заполнителей на прочность бетона при разрыве. Викторов А. М. «Бетон и железобетон», 1960, № 10, 481—482.—Определена прочность на разрыв и характер поверхности раскола бетонных образцов на портланд- и пуццолановом цементе марки 400 и щебне разного типа с окатанной и шероховатой поверхностью. Предлагается методика, позволяющая оценивать относительную степень сцепления цементного теста с заполнителем. М. Степанова

9К395. Отвальные доменные шлаки в качестве заполнителей для гидротехнического бетона. Стольников В. В., Значко-Яворский И. Л. «Строит. материалы», 1960, № 9, 25—28.—Исследована возможность использования отвальных доменных шлаков металлургич. з-дов Юга в качестве местного щебня и песка для гидротехнич. бетона. Проведено комплексное хим., петрографич. и физ.-мех. исследование исходных шлаков, а также изучение их в гидротехнич. бетонах лабор. изготовления для различных зон сооружений. Подтверждена принципиальная возможность использования шлаковых заполнителей в гидротехнич. строительстве.

В. Савельев

9К396. Нижние доменные шлаки в производстве шлаковой пемзы. Перятинский Г. Ф., Дернова М. А., Розовский А. Д. «Строит. материалы», 1960, № 10, 27.—Опытами, проведенными в цехе шлаковой пемзы треста Магнитострой, установлена возможность использования нижних доменных шлаков в произ-ве шлаковой пемзы. Применение нижних доменных шлаков позволяет, не ухудшая качества шлаковой пемзы, увеличить производительность установки и снизить себестоимость продукции.

М. С.

9К397. Повышение прочности и улучшение качества шлакобетона.—«Цзяньчжу, Jianzhu», 1960, № 11, 26—27 (кит.).—Отмечается, что прочность шлакобетона, активированного на бегунах, зависит от следующих факторов: кол-ва добавляемой воды, степени помола составляющих, кол-ва и вида добавок; кол-во воды, в свою очередь, зависит от вида шлака, состояния его поверхности. Установлены следующие пределы расхода воды — для тяжелых шлаков с гладкой поверхностью 10—14%; для тяжелых гранулированных шлаков 13—17%, для пористых гранулированных шлаков 15—22%. Прочность р-ра и бетона, активированного на бегунах, прямо пропорциональна степени (продолжительности) помола компонентов. В качестве активизирующих добавок рекомендуется использовать цемент, известь, гипс и хлористый кальций. Для бетонов марки 200 и ниже рекомендуется вводить 7—10% активизирующих добавок (от веса шлака), для бетонов марки $>$ 400 — 10—15%. Для предотвращения коррозии арматуры, вызываемой действием $CaCl_2$, рекомендуется в качестве активизирующих добавок использовать известь, портланд-цемент марки 400 и пуццолановый цемент. При введении 1,5% $CaCl_2$ необходимо для нейтр-ции его действия на арматуру вводить $\geqslant$ 10% цемента.

В. Требухин

9К398. Изучение физико-механических свойств гипсобетонов на шлаковом заполнителе, применяемых для кладки наружных стен. Komarnicki Edward. Badania nad stałymi materiałowymi gipsobetonów żużlowych stosowanych do ścian zewnętrznych. «Cement. Wapno. Gips», 1960, 15, № 9, 249—253 (польск.: рез. русск., франц.)

9К399. Использование золы-уноса во Франции. Jarrige A. Les résultats de l'emploi des cendres en France. «Flamme et thermique», 1960, 12, № 142, 23—26, 31—40 (франц.).—См. РЖХим, 1960, № 16, 66278.

9К400. О контроле качества бетона. Warris Birger. Zur Güteüberwachung des Betons. «Betonstein — Ztg», 1960, 26, № 11, 477—480. Diskuss., 480 (нем.)

9К401. Бетон для строительства плотины Юта. Миура Киёси, Исава Кэндзи. «Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete», 1960, № 161, 32—40 (японск.)

9К402. Использование вибрирования в производстве сборного бетона. Wettern Eric F., Mitchell G. S. Die praktische Anwendung des Rüttelns bei der Betonstein — Herstellung. «Betonstein-Ztg», 1960, 26, № 11, 483—491 (нем.)

9К403. Уплотнение бетона на вибростоле. Walz Kurt. Verdichten von Beton aus Leichtzuschlägen auf Rütteltischen. «Betonstein — Ztg», 1960, 26, № 11, 491—494. Diskuss., 494 (нем.)

9К404. Высыхание газобетонов различного вида с учетом наличия обработки наружной поверхности. Kristen Th., Gottschalk J. Die Austrocknung verschiedener Gasbetonarten unter Berücksichtigung der Oberflächenbehandlung. «Betonstein-Ztg», 1960, 26, № 10, 415—420 (нем.; рез. англ., франц.).—Для определения теплозащитных свойств ячеистых бетонов исследовалась интенсивность водоотдачи газобетонов (ГБ) различного вида и марок 25 и 50 в срок до 1,5 лет при различных влажностных и температурных условиях. Образцы (стены, кубы, стенды) оштукатуривались, обрызгивались силиконами, покрывались пластмассами или оставались с необработанной поверхностью. Установлено, что интенсивность влагоотдачи из образцов размером 10 × 10 × 10 *см*, оштукатуренных с одной стороны и с гидроизоляцией остальных плоскостей, была такой же, как и стенок толщиной в 20 *см*, оштукатуренных с двух сторон. Влияние атмосферных условий и колебаний т-ры невелико. Быстрее всего теряют воду образцы с необработанной поверхностью и при обработке силиконами, медленнее всего — образцы с цементной штукатуркой и с пластмассовым покрытием. Весьма существенное влияние оказывает вид ячеистого бетона. Наиболее интенсивно отдают влагу цементные ГБ марки 25, а наименее интенсивно — газозоло- и газошлакосиликаты марки 50. Промежуточное положение занимают цементный ГБ марки 50 и ГБ марки 50 на цементно-известковом вяжущем. Целесообразно во всех случаях оставлять наружную поверхность бетонной конструкции как можно дольше необработанной. Я. Штейн

9К405. Освоение производства и применение арболита — нового конструктивного и теплоизоляционного материала. Юрченко В. И. «Строит. материалы», 1960, № 11, 23—24.—Приведена технологич. схема и описан способ получения арболита — легкого бетона на цементном или местном вяжущем с древесным заполнителем (отходами деревоперерабатывающих предприятий). М. Степанова

9К406. Производство и применение глиносиликатных конструкций для крупнопанельного строительства. Новиков П. Ф., Медер В. А., Скатынский В. И. «Строит. материалы», 1960, № 10, 3—5

9К407. Свойства дорожных асфальтов. Часть II. Welborn J. York, Halstead Woodrow J. Properties of highway asphalts. Part II. Various penetration grades. «Public Roads», 1960, 31, № 4, 73—85, 99 (англ.).—Приведены результаты изучения свойств асфальтовых материалов с числами пенетрации 60—70, 70—85, 120—150 и 150—200, производимых в США. Часть I см. РЖХим, 1960, № 19, 78234. М. С.

9К408. Активированные цементно-песчаные растворы и раздельная укладка составляющих бетона. Бернштейн С. А. «Тр. Укр. н.-и. ин-та организ. и механиз. шахтн. стр-ва», 1959, вып. 10, 114—131.—Исследовались наиболее рациональные параметры виброактивации (ВА) цементного теста (из портланд-цемента и БТЦ) и цементно-песчаных р-ров, процессы структурообразования и свойства активированных р-ров, а также основные параметры технологии раздельного бетонирования. ВА осуществлялась в вибромельнице без мелющих тел и в вибротурбулентном одновальном активаторе. ВА значительно повышает прочность цементного камня (при В/Ц < 0,3). Повышение прочности объясняется диспергированием частиц цемента и пластифицированием цементного теста, особенно БТЦ, что, очевидно, объясняется повышенным содержанием C_3A. Оптимальная продолжительность ВА в проведенных исследованиях составила 10 мин. Не следует стремиться к увеличению частоты колебаний сверх обычной. При введении добавок $CaCl_2$ и Na_2SO_4 значительно уменьшается эффект пластифицирования. Целесообразна также ВА цементно-песчаных растворных смесей, причем больший эффект достигается при увеличении модуля крупности песка. Значительное повышение прочности бетона наблюдается при приготовлении бетонных смесей в вибромельнице. В результате ВА значительно возрастает пластичность цементного теста и растворных смесей. ВА способствует повышению прочности, однородности, устойчивости и уменьшению водопоглощения. Применение ВА и метода раздельной укладки растворных смесей и крупных заполнителей приводит к весьма существенному повышению прочности бетона в суточном возрасте. Е. Штейн

9К409. Изучение коррозионной устойчивости цементного раствора с добавкой порошкообразного алюминия. Пелихов Г. В. «Тр. Харьковск. ин-та инж. ж.-д. трансп.», 1960, вып. 39, 83—87.—Коррозионная стойкость расширяющегося цементного р-ра с добавкой 0,1% алюминиевой пудры изучалась в 10%-ном р-ре Na_2SO_4, 5%-ных $MgSO_4$ и $MgCl_2$ и натуральной грунтовой воде Харькова. Установлено, что цемент без добавки Al в 10%-ном р-ре Na_2SO_4 и 5%-ном $MgCl_2$ обладает средней хим. стойкостью; в 5%-ном $MgSO_4$ и харьковской грунтовой воде — высокой стойкостью. Цемент с добавкой 0,1% Al имеет высокую хим. стойкость лишь в 10%-ном р-ре Na_2SO_4; в 5%-ном $MgCl_2$ и харьковской грунтовой воде обладает средней стойкостью; в 5%-ном $MgSO_4$ образцы его показывают низкую хим. стойкость. М. Степанова

9К410. Исследование поведения гипсо-известково-песчаных растворов. Volkart Karlheinz. Untersuchungen über das Verhalten von Gips-Kalk-Sand-Mörteln. «Bauwirtschaft», 1960, 14, № 36, 815—821 (нем.).—Изучалось изменение поверхностной твердости (Т) образцов размером 4 × 4 × 16 *см* и 10 × 10 × 2 *см*, изготовленных из гипсо-известково-песчаных р-ров состава от 2 : 1 : 3 до 0,2 : 1 : 3 (гипс : известковое тесто : : песок, по объему), в зависимости от степени влажности образцов, а также изменение их объема. Степень влажности воздуха при т-ре 18° изменялась от 45 до 80%, будучи в большинстве случаев равной 70%. Р-ры с содержанием гипса не менее 0,5 : 1 : 3 достигают при нормальной влажности воздуха 70% конечной величины Т не позднее 21 суток с момента изготовления. При меньшем содержании гипса величина Т составляет ~50% от конечной. Т р-ров увеличивается с повышением содержания в них вяжущего и гипса. Если принять среднюю величину Т р-ра состава 0,2 : 1 : 3 за единицу, то Т р-ра с наибольшим содержанием гипса

(в 10 раз бо́льшим) равна 3,66. Связь между влажностью образцов и процессом твердения установлена для всех составов. При влажности > 1% твердение медленное, а при влажности < 0,5% — очень быстрое. Чем больше влажность воздуха, тем меньше Т. Высыхание и, следовательно, твердение р-ров ускоряется при нахождении образцов на сухом и всасывающем воду основании. Т образцов, находящихся на влажном основании, составляет в 6—8-часовом возрасте ~20% от Т образцов, установленных на сухое основание, причем Т не изменяется практически в течение недели. Все без исключения растворные образцы показали усадку в размере 0,590—0,016% (уменьшение с увеличением содержания гипса), а чисто гипсовые образцы — расширение (0,026%). Наилучшими свойствами обладал р-р состава 1 : 1 : 3. Г. Копелянский

9К411. Добыча и использование асбеста в Индии. Chatterji A. K., Dhariyal K. D., Patwardhan N. K. Indian asbestos. «Chem. Age India», 1960, 11, № 3, 369—378 (англ.)

9К412. Производство минеральных вяжущих. [Учебник для строит. техникумов]. Воробьев В. А., Колокольников В. С. М., Госстройиздат, 1960, 304 стр., илл., 8 р. 15 к.

9К413. Строительные материалы из огненножидких доменных шлаков. Карташов Н. А., Тищенко Е. И. Свердловск, Книгоиздат, 1960, 102 стр., илл., 1 р. 60 к.

9К414. Способ производства известкового раствора. Eirich Wilhelm, Eirich Gustav. Verfahren zur Herstellung von Kalkmörtel. Пат. ФРГ 1064861, 25.02.60.—Способ отличается тем, что обожженная известь (И) смешивается в быстроходной мешалке, скребки которой вращаются в противоположных направлениях, со стехиометрически необходимым для гашения И кол-вом холодной или горячей воды, причем сразу по окончании бурной р-ции гашения в мешалку вводится высушенный или влажный песок (П). Вода для получения растворной смеси добавляется по окончании смешения И с П. Число оборотов мешалки и скребков увеличивается на 50—100% временами или в течение всего процесса смешения. При изготовлении известкового р-ра с гидравлич. компонентами последние вводятся в тонкоразмолотом состоянии в противоточную мешалку, где смешиваются с тонкоразмолотой, отсепарированной обожженной И и доливаемой водой гашения. Для получения битуминизированного известкового р-ра к И, подвергаемой гашению, добавляется в момент достижения наивысшей т-ры до 5% битума от веса И. К битуму добавляется до 10% минер. масла. Е. Штейн

9К415. Установка для получения гипса.—. Procédé et installation pour la fabrication du plâtre et produits de cuisson analogues. [Pierre-Henri-Charles Belverge]. Франц. пат. 1212037, 21.03.60.—Печь для обжига гипса состоит из двух труб, расположенных по принципу труба в трубе и вращающихся одновременно. Внутренняя труба оборудована винтом, обеспечивающим продвижение материала, а наружная — направляющими лопастями; кроме этого, наружная труба разделена перегородками на три камеры. Сырой измельченный материал размером до 15 *мм* поступает через течку во внутреннюю трубу, сюда же из печи и дымохода подается горячий газ. Т-ра газа в печи 900—1000°, на выходе из трубы 150°. В процессе обжига во внутренней трубе образуется смесь дигидрата, полугидрата, растворимого и нерастворимого ангидрита. В конце трубы через спец. отверстие и промежуточную камеру обожженный материал попадает во вторую трубу. Движение материала во второй трубе противоположно направлению движения материала в первой трубе. В третьей камере наружной трубы, в зоне вторичного обжига, пары воды, выделившиеся из крупных зерен, соединяются с растворимым ангидритом с образованием полугидрата и нерастворимого ангидрита. Т-ра на выходе второй трубы 170°. Нужную т-ру в первой трубе поддерживают, регулируя т-ру газов на входе, кол-во подаваемого материала и разрежение на выходе. И. Кузнецова

9К416. Получение гипсовых изделий из пластичных масс.—. Utilisation du plâtre par expression. [René-Marie Berthier]. Франц. пат. 1220003, 20.05.60.—Предлагается получать прочные изделия путем применения пластичных масс, состоящих из гипса и воды в кол-ве гораздо большем, чем нужно для процессов гидратации и схватывания гипса. Масса, заполнившая форму, подвергается давлению с целью удаления из нее воды. Прилагаемое давление должно быть небольшим, постоянным и равномерным по всему объему. При нормальном ходе процесса изделия вынимаются из формы, как только процесс удаления воды закончится, т. е. когда на поверхности изделия не будет наблюдаться следов «отпотевания». Для увеличения срока схватывания гипса вводятся различные замедлители. При изготовлении изделий можно применять заполнители и арматуру. И. Кузнецова

9К417. Способ изготовления гипсовых плит с облегченными гипсовыми сердечниками. Лапшин П. В. Авт. св. СССР 124863, 12.12.59.—Предлагается способ изготовления облицовочных и теплоизоляционных гипсовых плит толщиной 30—100 *мм* с картонной или бумажной обложкой и облегченным сердечником из газогипса об. в. 650 *кг/м*³. С целью улучшения сцепления сердечника с обложкой в процессе формования между обложкой и сердечником вводят слой гипсового р-ра толщиной 2 *мм* с добавками пластификаторов. М. Степанова

9К418. Получение быстросхватывающегося вяжущего материала, устойчивого к агрессивным агентам.— Procédé de fabrication d'un liant à prise rapide résistant aux agents agressifs. [Soc. des Ciments de la Porte de France]. Франц. пат. 1209787, 3.03.60.—В качестве быстросхватывающегося вяжущего материала рекомендуется смесь из 50% тонкомолотого доменного шлака и 50% быстросхватывающегося цемента. Начало схватывания смеси через 5, конец схватывания через 10—15 мин. при т-ре 18°. Для смеси из 30% быстросхватывающегося цемента и 70% доменного шлака начало схватывания наступает через 15—20 мин., конец — через 1 час 30 мин. И. Кузнецова

9К419. Устройство для обезвоживания, предварительного подогрева, декарбонизации или спекания карбонатных или сульфатных горных пород или цементного сырья. Rusche Hans. Vorrichtung zum Entwässern, Vorwärmen, Entsäuern oder Sintern von karbonatischen oder sulfatischen Gesteinen oder Zementrohstoffen. Пат. ФРГ 1066474, 31.03.60.—Устройство отличается наличием горизонтального вращающегося барабана, на одном конце которого имеется отверстие для загрузки сырья и выгрузное приспособление для теплообменных тел (ТТ), а на другом — отверстие в торцевой стенке для разгрузки нагретого продукта и отверстие для питания ТТ. Описанное устройство сконструировано таким образом, что загрузочное отверстие для сырья у́же, чем разгрузочное, и питающее отверстие для ТТ расположено выше, чем выдающее. Таким образом, сырье скатывается по слою ТТ к противоположному концу барабана. На незначительном расстоянии от торцевой стенки расположена на стороне разгрузки нагретого сырья подпорная стенка с центральным отверстием в ней, снабженная прорезями и отверстиями. Ширина прорезей и диаметр отверстий меньше самого мелкого ТТ и крупнее самого крупного зерна нагреваемого сырья. На торцевой стенке со стороны подачи сырья или на небольшом от нее расстоянии расположены по периметру барабана ковши

с прорезями и отверстиями, по размеру меньшими самого мелкого ТТ. Внутри барабана имеются отверстия, через которые удаляются газы, а сырье и ТТ задерживаются в барабане. Е. Штейн

9К420. Способ проведения эндотермического процесса на спекательной ленте. Meyer Kurt, Rausch Hans. Verfahren zur Durchfühführung endothermer Prozesse auf dem Sinterband. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 1069579, 12.05.60.—Для дополнительного подвода тепла рекомендуется просасывать горячие газы через обжигаемый материал, содержащий в своем составе твердое топливо. В зависимости от вида твердого топлива доля горячих газов в общем расходе тепла составляет 20—60%. Короб, в который подводятся газы, должен перекрывать 15—60% всасывающей поверхности спекательной ленты. Горячие газы должны содержать в своем составе кислород в кол-ве, обеспечивающем одновременное сгорание твердого топлива, находящегося в обжигаемой смеси. Г. Копелянский

9К421. Твердеющая масса и изделия из нее. Mélange durcissable et produits obtenus à partir de ou par application de ce mélange. [Samuel Guyot, dit Saint-Maur]. Франц. пат. 1227416, 19.08.60.—Предлагается способ получения твердеющей массы на основе цемента и синтетич. смол (в частности, полиэфирных), полимеризующихся при нормальной т-ре с добавками катализаторов или регуляторов скорости полимеризации. В качестве заполнителей могут вводиться тальк, молотый песок, гравий, а также красители и металлич. пудра. Получающаяся пластичная масса (состав не приведен) может формоваться вручную и использоваться для декоративных целей. М. Степанова

9К422. Применение кристаллических затравок для ускорения схватывания и твердения цементов, строительных растворов и бетонов. Filčáková Elena, Bechyné Stanislav, Patzel Josef. Způsob výroby očkovacích krystalických zárodků pro urychlení tuhnutí a tvrdnutí cementů, malt a betonů. Чехосл. пат. 92438, 15.10.59.—Предлагается следующий способ приготовления кристаллич. затравок. Готовят цементное тесто с 25% воды. Затем разрезают его на несколько частей. Каждую часть помещают в термостаты с температурами водяного пара 80, 50, 25 и 20°. После соответствующего срока твердения образцы смешиваются и размалываются до высокой дисперсности. Полученный таким путем тонкодисперсный порошок в кол-ве 2% по весу добавляется к цементу. Я. Сатуновский

9К423. Способ изготовления активированного шлакобетона. Matoušek Milan, Pokorný Adolf Gustav. Spůsob přípravy aktivovaného škvárového betonu. Чехосл. пат. 92499, 15.10.59.—Предложен способ изготовления активированного шлакобетона из котельного или агломерированного шлаков (Ш) путем активации на бегунковых смесителях. Измельченные Ш рассеиваются на ситах с отверстиями 2—7 *мм*. Фракция <3 *мм* применяется для изготовления активированного вяжущего в-ва, более крупная добавляется в вяжущее в-во в качестве заполнителя. Для улучшения качества активированного бетона добавляют алкилнафталенсульфонат натрия. Для изготовления обычного шлакобетона для фасонного кирпича, потолочных перекрытий, блоков и т. д. указаны следующие смеси: 250 *кг* воздушно-сухого буроугольного Ш с размером частиц 0—3 *мм* 50 *кг*. После обработки смеси на бегунах к ней добавляют шлак с таким расчетом, чтобы получалась масса нужной удобообрабатываемости. Я. Сатуновский

9К424. Улучшение ухода за бетоном. Shoop Stanley. Improvements connected with the curing of concrete. [John Laing & Son Ltd]. Англ. пат. 846885, 31.08.60.—Для предотвращения потери воды твердеющим бетоном его поверхность обрабатывается различными защитными пленкообразующими в-вами. В целях улучшения свойств таких покрытий предлагается вводить в состав пленкообразующего в-ва эмульсию порошкообразного алюминия в органич. р-рителе (напр., четыреххлористом углероде или трихлорэтилене). Для защиты покрытия от разрушительного действия щел. солей, содержащихся в свежем бетоне, рекомендуется также вводить гидрофобную добавку типа стеарата кальция или цинка. Примерный состав предлагаемого защитного покрытия: на 100 вес. ч. обычно применяемого пленкообразующего в-ва — 2 вес. ч. порошкообразного алюминия, 2 вес. ч. CCl_4, 0,5 вес. ч. стеарата кальция (или 1 вес. ч. стеарата цинка). Б. Левман

9К425. Способ получения строительных изделий.— Procédé de fabrication d'agglomérés. [Soc. An. pour la Fabrication des Produits Asphaltoid]. Франц. пат. 1229396, 6.09.60.—Заполнитель (щебень, гравий, песок, пробковая крошка) смешивается всухую с порошкообразным вяжущим (битумом, гудроном, смолами, пласт-массами). К смеси добавляется р-ритель в кол-ве, обеспечивающем частичное увлажнение смеси и создание жидкой фазы на поверхности контакта зерен заполнителя с вяжущим. В состав смеси могут вводиться красители, гидрофобные добавки. Из смеси формуются изделия произвольной формы. М. Степанова

См. также: Конвективный теплообмен во вращающихся печах 9И51. Влияние хим. реагентов на эффективность измельчения в шаровой мельнице 9И84. Автоматич. контроль процесса замеса бетона 9И111. Автоматизация вращающейся печи 9И137. О коррозии арматуры в железобетоне 9И151. Защитные свойства цементного р-ра 9И210. Коррозионностойкие цементы и их применение 9И211. Восстановление гипса или ангидрида серой или сероводородом 9К52. Смолы, применяемые в дорожном строительстве 9М85. Развитие технич. условий на дорожные битумы 9М182. Роль наполнителя в асфальтовых смесях 9М185

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

VI

Рефераты 9Л1—9Л578 | № 9 | 10 мая 1961 г.

Л. ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *Т. В. Кострома, З. Н. Нудельман, С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

9Л1. **Химический завод в Монсанто.** Graham Charles R. Monsanto — as diverse as they can make it. «Canad. Chem. Process.», 1960, **44**, № 8, 58—59, 101—103 (англ.).—Приведено описание крупнейшего в Канаде хим. з-да в Монсанто, производящего различные реактивы, фармацевтич. препараты и полимеры.
Е. Замбровская

9Л2. **Теплотехника на заводах органического синтеза.** Фукао Ясутакэ. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, **4**, № 2, 38—41 (японск.)

9Л3. **Новое применение производных фтора.** Funasaka W., Ando T. «Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan)», 1960, **11**, № 2, 118—123 (японск.).—Обзор. Библ. 22 назв.
Г. Д.

9Л4. **Полезный бромирующий агент — 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин.** Reed R. A. A useful brominating agent 1 : 3-dibromo-5 : 5-dimethylhydantoin. «Chem. Prod.», 1960, **23**, № 7, 299—302 (англ.).—Обзор. 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин $(CH_3)_2CNBrC(=O)NBrC=O$ (I) может участвовать в р-циях 4 типов: 1) аллильное бромирование; 2) гипобромирование двойной связи; 3) замещение активного H на Br; 4) окисление вторичных спиртов в кетоны. I как бромирующий агент имеет ряд преимуществ перед N-бромсукцинимидом (большая устойчивость, лучшие выходы продуктов бромирования, большая легкость их выделения). Приведены примеры перечисленных р-ций и некоторые цифровые данные. Библ. 40 назв. Н. Майер

9Л5. **Применение хроматографии на бумаге в нефтехимической промышленности.** Nose Yoshiharu, «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, **9**, № 1, 19—24 (японск).—Обзор. Библ. 32 назв.

9Л6. **Получение алкиллития и взаимодействие его с органическими галоидными соединениями. II. Получение индивидуальных углеводородов с помощью литийорганических соединений. Полиаддукты этилена и этиллития.** Terres Ernst, Felde Ursula vom, Hubbuch Klaus, Frank Hildegard, Meyer Wilhelm. Zur Kenntnis der Darstellung von Lithiumalkylen und deren Umsatz mit organischen Halogenverbindungen. II. Darstellung definierter Kohlenwasserstoffe über lithiumorganische Verbindungen. Die Polyaddition von Äthylen an Lithiumäthyl. «Erdöl und Kohle», 1960, **13**, № 3, 160—163 (нем.).—В результате р-ции алкиллития с алкил- или аллилхлоридами образуются продукты определенного строения, в то время как взаимодействие алкиллития с соединениями, в которых атом галоида стоит при двойной связи, протекает сложнее и наряду с газообразными продуктами р-ции образуются высокомолекулярные продукты. Взаимодействие CH_3Li с этиленом протекает по иному механизму, чем с его более высокомолекулярными гомологами, имеющими неразветвленную цепь. Алкиллитий и CH_3COCl в зависимости от условий р-ции образуют метилалкилкетоны или метилдиалкилкарбинолы. Углеводороды, образующиеся в качестве побочных продуктов р-ции, невозможно отделить перегонкой от кетонов. Определение элементарного состава отдельных фракций с помощью физ. констант показало, что с увеличением мол. веса фракций содержание в них углеводородов снижается, а кетонов возрастает. Напр., первая фракция содержит 11,4% $C_4H_9COCH_3$ и 88,6% *н*-C_8H_{18}, а шестая — 88,4% $C_{14}H_{29}COCH_3$ и 11,6% *н*-$C_{18}H_{38}$. Получаемые карбинолы представляют собой твердые продукты с мол. весом 500—750. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 5Л31.
Б. Энглин

9Л7. **Аналитическое исследование процесса ректификации изопрена.** Dolejšek Z., Grubner O., Hanuš V., Kössler I., Matyska B., Vodehnal J. Analytické sledování rektifikace isoprenu. «Chem. průmysl», 1960, **10**, № 11, 571—575 (чешск.; рез. русск., англ.).—Пользуясь газовой хроматографией, масс-спектроскопией и ИФ-спектроскопией, авторы исследовали процесс дистилляции двух образцов технич. изопренов (I), один из которых содержит ~96% I, а второй ~13% I. Найдены условия выделения I, отвечающего по чистоте требованиям, предъявляемым к монолиту. Одновременно, пользуясь приведенными аналитич. методами, произвели оценку выходов I при различных способах дистилляции.
Т. К.

9Л8. **Дегидрогенизация н.-декана на окисных катализаторах.** Тимофеева Е. А., Смирнов В. С., Заева В. И. «Кинетика и катализ», 1960, **1**, № 2, 300—305.—Исследовано дегидрирование *н*-декана (I) в присутствии двух окисных катализаторов, алюмохромового и промышленного К-5, при разных т-рах и объемных скоростях. Найдены условия селективного дегидрирования I на катализаторе К-5, при которых получен катализат с выходом 98,8%, содержащий 11% алкенов, из них 76% приходится на децены. Ароматич. углеводороды в катализате практически отсутствовали. Парафиновая часть катализата представляет собой непрореагировавший I. Библ. 13 назв.
В. Вонсяцкий

9Л9. **Четкая ректификация катализатов дегидрирования изопентан-изоамиленовых смесей.** Кофман

Л. С., Матвеева Т. Н. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2(14), 28—36.—Установлены составы катализатов с различным содержанием диенов (8—15%). В катализатах содержатся C_5-углеводороды нормального строения в кол-вах 5—10% от соответствующих углеводородов изостроения, в том числе *цис*- и *транс*-пиперилены в соотношении 1 : 1. При ректификации на колонне с числом теоретич. тарелок ~60 можно 90% изопрена (I) собрать в 50%-ных концентратах, причем половина I выделяется в виде 90—96%-ного концентрата. Азеотроп I + *н*-пентан содержит ~30% *н*-пентана. Путем повторной ректификации фракций катализатов, содержащих 20—30% I, примерно 85—90% I может быть выделено в виде 80—70%-ных концентратов. При ректификации смеси изоамилена и I, содержащей 50% I, более 75% I выделяется в виде 96—99%-ного продукта. Т. Кострома

9Л10. **Действие серной кислоты на триметилпентены.** Назарова С. С. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 5, 41—45.—Изучалось поведение триметилпентенов в условиях их образования в процессе «горячей» сернокислотной сополимеризации. Фракции триметилпентенов выделяли методом ректификации из продуктов «горячей» сернокислотной сополимеризации бутанбутиленовой фракции крекинг-газа. Сделан вывод, что одним из основных факторов, обусловливающих сложный состав продукта «горячей» сернокислотной сополимеризации бутилена, являются изомеризация и полимеризация образовавшихся октиленов. Обе р-ции отрицательно влияют на качество получаемого сополимеризата. При изомеризации значительные кол-ва наиболее желательных по антидетонационным свойствам углеводородов (2,4,4- и 2,2,3-триметилпентены) превращаются в менее ценный продукт (2,3,4-триметилпентен). К такому же обеднению сополимеризата ценными компонентами приводит и полимеризация октиленов, так как наибольшей скоростью полимеризации характеризуется 2,2,3-триметилпентен. По скорости изомеризации и полимеризации изученные октилены располагаются в порядке 2,2,3-, 2,4,4-, 2,3,2-триметилпентен. Основным продуктом изомеризации 2,2,3- и 2,4,4-триметилпентенов является 2,3,4-триметилпентен, который является наиболее термодинамически устойчивым из изученных изомеров триметилпентенов. 2,3,4-триметилпентен является вторичным продуктом изомеризации 2,2,3- и 2,4,4-триметилпентенов, образующихся при сополимеризации *изо*- и *н*-бутиленов. И. Руденская

9Л11. **Разработка технологии каталитического дегидрирования изобутана в изобутилен в «кипящем» слое пылевидного катализатора.** Алиев В. С., Азизов А. Ф. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 3, 77—87 (рез. азерб.).—Исследована дегидрогенизация изобутана (I) в «кипящем» слое пылевидного алюмохромового катализатора (КТ) К-5 при 570—600°, объемной скорости подачи сырья 175—600 на 1 *кг* в 1 час и фракционном составе КТ 35—100 меш. Установлено, что более высокие выходы изобутилена имеют место при 585—590° и объемной скорости подачи сырья 175—180 в 1 час при использовании I высокой чистоты и конц-ии. Библ. 7 назв. Т. Кострома

9Л12. **Винилиденхлорид.** Sonoda Toyohisa. «Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs», 1960, 63, № 497, 848—852 (японск.)

9Л13. **Гипохлоритное окисление изобутилена и действие йода на окись изобутилена.** Мовсумзаде М. М., Дедусенко Л. С., Тер-Иоанесян Л. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 7, 71—75.—При окислении изобутилена (I) р-ром хлорной извести в присутствии катализатора $CoCl_2$ в качестве основного продукта образуется $CHCl_3$. Применение $Ca(OCl)_2$ вместо хлорной извести ведет к уменьшению выхода жидких продуктов р-ции. Первичным продуктом р-ции является окись I, которую не удается выделить в этих условиях, и она превращается в $CHCl_3$. При взаимодействии окиси I с кристаллич. J_2 образуется сложная смесь полимеров метакрилового альдегида или исходной окиси и CHJ_3. Е. Р.

9Л14. **Взаимодействие окисей олефинов с гипохлоритами кальция и натрия.** Ализаде З. А. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 4, 63—68 (рез. азерб.).—При взаимодействии окисей олефинов с р-рами $Ca(OCl)_2$ и NaOCl в качестве первичного продукта р-ции образуются гликоли, которые далее превращаются в одноосновные жирные к-ты и $CHCl_3$. С увеличением мол. веса окисей выход $CHCl_3$ уменьшается. Библ. 7 назв. Т. Кострома

9Л15. **Перспективы ускоренного развития производства метанола по новой технологической схеме.** Макаров И. А. В сб. «Развитие производит. сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 98—100.—Даны характеристика и перспективы внедренной в СССР однопоточной схемы синтеза CH_3OH и деструктивной гидрогенизации топлив с использованием усовершенствованной аппаратуры гидрогенизации. А. Мышкин

9Л16. **Очистка этилового спирта, полученного методом прямой гидратации этилена.** Далин М. А., Шендерова Р. И. «Хим. пром-сть», 1960, № 4, 275—277.—Установлена возможность очистки синтетич. спирта, получаемого методом прямой гидратации этилена, до кондиций на пищевой спирт, соответствующих ГОСТ 5962-51. Предложена технологич. схема очистки синтетич. спирта, включающая ректификацию товарного спирта, гидрирование основной спирт. фракции и ректификацию спирт. конденсата после гидрирования. Выход спирта 60%. Библ. 5 назв. В. Вонсяцкий

9Л17. **Производство и применение бутиндиола-1,4.** Rémond J. Le butynediol 1-4 sa fabrication et ses emplois. «Rev. prod. chim.», 1960, **63**, **№** 1273, 215—219, 221 (франц.).—Библ. 29 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 24, 97517. Г. Д.

9Л18. **Получение технических высших алифатических спиртов из сульфитных сивушных масел. II. Выделение высших алифатических спиртов с применением азеотропных агентов, не дающих азеотропных систем с высшими спиртами.** Bukała Mieczysław, Burczyk Bogdan, Witek Stanisław. Otrzymywanie wyższych alkoholi alifatycznych o czystości technicznej z surowych fuzli posiarczynowych. II. Wydzielanie wyższych alkoholi alifatycznych przy użyciu czynników azeotropujących nie tworzących układów azeotropowych z wyższymi alkoholami. «Chem. stosow.», 1960, **4**, **№** 1, 129—146 (польск.; рез. англ.).—Для выделения безводн. высших спиртов из сульфитных сивушных масел применяют азеотропную перегонку с добавкой азеотропобразующего агента, не дающего азеотропов с высшими спиртами. Были испытаны $CHCl_3$ и $CH_3COOC_2H_5$. Последний признан непригодным из-за его высокой смешиваемости с водой. Хорошие результаты получены без добавки спец. агента при использовании отгонки азеотропа изобутанол-вода, однако в этом случае не получают безводн. пропанол. Проведены также опыты по высаливанию высших спиртов, наилучшим высаливающим агентом признан NaCl. Приведены подробные результаты различных опытов. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 20, 82546. А. Мышкин

9Л19. **Высшие алкильные моноэфиры моно-, ди-, три- и тетраэтиленгликоля.** Wrigley A. N., Stirton A. J., Howard Edgar, Jr. Higher alkyl monoethers of mono- to tetraethylene glycol. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, **№** 3, 439—444 (англ.).—Алкильные моноэфиры гликоля общей ф-лы $R(OCH_2CH_2)_n$ (**Iа—г** R = *н*-$C_{12}H_{25}$, n = 1—4; **д—з** R = *н*-$C_{14}H_{29}$, n = 1—4; **и—м** R = *н*-$C_{16}H_{33}$,

n = 1—4; **н—р** R = $н$-$C_{18}H_{37}$, n = 1—4) получены алкилированием соответствующих гликолей (полигликолей) с помощью RBr (способ 1) и $CH_3C_6H_4SO_2OR$ (способ 2), а также (способ 3) взаимодействием со спиртом ф-лы ROH в присутствии щел. катализатора. Приведены свойства I [указаны в-во, способ получения, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. зам. в °C, *nD* (в индексе т-ра)]: **Ia**, 3, 18, 137/2,2, 20,3, 1,4435^{25}; **б**, 1, 80, 127/0,010, 19,0, 1,4462^{25}; **в**, 1, 62, 153/0,035, 17,2, 1,4487^{25}; **г**, 1, 78, 166/0,02, 20,5, 1,4507^{25}; **д**, 3, 16, 132/0,020, 31,7, 1,4330^{60}; **е**, 1, 80, 146/0,02, 28,5, 1,4352^{60}; **ж**, 1, 61, 156/0,018, 25,2, 1,4373^{60}; **з**, 1, 70, 183/0,018, 28,5, 1,4390^{60}; **и**, 2, 18, 151/1,0 (т. пл. 42,4—43,5), —, 1,4355^{60}; **к**, 1, 58, 154/0,02, 37,0, 1,4373^{60}; **л**, 1, 63, 172/0,013, 30,5, 1,4390^{60}; **м**, 1, 57, 193/0,010, 35,2, 1,4407^{69}; **н**, 2, 16, — (т. пл. 51,5—52,5), —, 1,4381^{60}; **о**, 2, 32, 175/0,1 (т. пл. 44,8—45,3), —, 1,4393^{60}; **п**, 2, 50, 187/0,018, 42,0, 1,4407^{69}; **р**, 1, 76, 214/0,05, 40,8, 1,4416^{60}. В ряду **Ia—м** минимум т-ры замерзания приходится на **I**, где n = 3. **Iг, ж, и** нерастворимы в воде, но растворимы в C_6H_6, CCl_4 и спирте. Приведены данные по растворимости некоторых **I** в изооктане и воде при различных т-рах, а также ИК-спектры **I**. Распределение продуктов алкилирования $C_{14}H_{29}OH$ окисью этилена не согласуется с ф-лой Флори — Пуассона (см. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1561), но хорошо согласуется с ф-лой Вейбулля — Нюкандера (см. РЖХим, 1957, № 14, 3787) с константой распределения 3,0. Способность $н$-$C_{12}H_{25}OH$ реагировать с окисью этилена в 1,5 раза выше, чем способность **Io**. Н. Майер

9Л20. Поглощение ацетона водой в пенном аппарате. Дроздов Н. П., Кисарова Л. И., Сидельникова Г. И. «Ж. прикл. химии», **1960, 33, № 11,** 2609—2612.—Исследован процесс абсорбции водой ацетона, полученного неполным окислением изопропилового спирта, в пенном аппарате. Приведена схема установки. Библ. 11 назв. Т. К.

9Л21. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот. I. Изучение пиролиза ториевых солей карбоновых кислот методом меченых атомов. Okubo Masao, Goto Ryozo. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, 81, № 7, 1132—1136, A80 (японск.; рез. англ.).—С помощью меченых атомов C^{14} исследовали процесс декарбоксилирования солей $(RCOO)_4Th$, где R = H, CH_3, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$; их т-ру разложения определяли манометрич. методом. Получена удовлетворительная согласованность результатов обоих методов за исключением случая, когда R = H. Легкость декарбоксилирования $(RCOO)_4Th$ убывает в ряду $C_6H_5CH_2 > CH_3 > C_3H_7 >$ *изо*-$C_3H_7 > C_6H_5 >$ *трет*-C_4H_9, в такой же последовательности уменьшается относительная скорость щел. гидролиза этиловых эфиров этих к-т. Н. Кульбовская

9Л22. Этерификация. Peterson Marvin L., Way John W., Carberry James J. Esterification. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 9, 807—811 (англ.).—Обзор. Библ. 62 назв.

9Л23. Об образовании сложных эфиров. Мидзуки Гинти, Фукава Хироси. «Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng. Res. Inst. Kyoto Univ.», 1959, 16, 93 (японск.)

9Л24. Сложные эфиры с конечными хлорсодержащими радикалами. Maeshima Toshihisa. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1845—1849 (японск.).—Обзор. Библ. 7 назв. Г. Д.

9Л25. Сложные эфиры, содержащие конечные нитрогруппы. Maeshima Toshihisa. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1853—1855 (японск.).—Обзор. Библ. 14 назв. Г. Д.

9Л26. Сложные эфиры, содержащие конечные аминогруппы. Maeshima Toshihisa. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, **62**, № 12, 1849—1852 (японск.).—Обзор. Библ. 7 назв. Г. Д.

9Л27. Получение винилацетата из смеси газов, содержащей небольшое количество ацетилена. Thurzó György, Jákay Kornél Vinilacetát előállítsa kis acetiléntartalmú gázelegyekből. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 10, 383—386 (венг.; рез. нем.).—Для повышения выхода винилацетата из C_2H_2-содержащей смеси газов р-цию проводят в присутствии катализатора TiO_2. Т. К.

9Л28. Определение ацетильной группы в глицидилацетате. Dumazert C., Senequier R. Sur le dosage du groupement acétyle dans les glucides acétylés. «Bull. Soc. pharmac. Marseille», 1960, **9**, № 35, 235, 237, 239, 241 (франц.).—Метод определения ацетильной группы основан на замещении ацила тозилом в среде абс. спирта, омылении образующегося этилацетата избытком NaOH с последующим ацидометрич. титрованием. Приводятся схема и описание прибора для определения. Л. Стекольников

9Л29. Циклизация линоленовой кислоты при щелочной изомеризации. Scholfield C. R., Cowan J. C. Cyclization of linolenic acid by alkali isomerization. «J. Amer. Oil Chemists Soc.», 1959, **36**, № 12, 631—635 (англ.).—Исследовано влияние продолжительной обработки линоленовой к-ты щел. р-ром в этиленгликоле на образование циклич. мономеров и полимерных продуктов. Предварительной обработкой мочевиной (**I**) эфиров перилового масла получили концентрат, содержащий 85% метиллинолената (**II**), а из этого концентрата приготовили чистый **II** методом противоточного распределения между ацетонитрилом и гептангексановой смесью. Схема процесса изомеризации: нагрев смеси 30 *г* **II**, 30 *г* KOH и 125 *мл* этиленгликоля (7 час., 200°) в атмосфере N_2, охлаждение до 100°, добавление воды и нагрев с обратным холодильником, охлаждение и обработка разб. H_2SO_4, растворение к-т в эфире, промывка водой и высушивание над Na_2SO_4. Эту процедуру повторили с другой такой же порцией **II**, оба эфирных р-ра соединили и добавили диазометан для образования метиловых эфиров; выход продукта после отгонки р-рителя 55,8 *г* или 93%. Затем р-р 90 *г* **I** в 300 *мл* CH_3OH добавили к изомеризованным метиловым эфирам, смесь нагрели, а затем охладили до 20°, аддукт отделили фильтрованием и промыли эфиром, который обработали водой, содержащей небольшое кол-во HCl, экстрагировали эфиром, экстракт промыли водой и высушили над Na_2SO_4. Конечный продукт состоит из в-ва, образующего аддукт с **I** (4,5%), из полимера с мол. в. 570, не образующего аддукта с **I** и не дистиллируемого (13,7%), и из дистиллируемого мономера (M), не образующего аддукта с **I** (81,8%) с мол. в. 296. M имел максимум поглощения при 238 *mμ* и не давал спектра, характерного для триеновой структуры, отсутствовал также характерный для *транс, транс-* и *цис, транс*-форм ИК-спектр поглощения в области 10 μ. M в своей подавляющей части имел циклич. структуру, что доказано обработкой M *н*-бромимидом янтарной к-ты, а затем диметиланилином с отщеплением HBr и окислением полученного продукта перманганатом до фталевой к-ты. M может быть разделен на фракции с различными УФ-спектрами газовой хроматографией или противоточным распределением между ацетонитрилом и пентангексановой смесью (однако полное фракционирование с получением чистых компонентов при этом не было достигнуто). Г. Фрид

9Л30. Плавление дициандиамида при атмосферном давлении. Kurabayashi Masahiro, Yanagiya Koshin. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1872—1874 (японск.)

9Л31. Получение н-алифатических аминов при гидрировании нитрилов. Якушкин М. И. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 8, 6—8.—Проведено гидрирование фракции нитрилов C_8—C_{13} на Ni Ренея в соответствующие первичные амины (ПА) при 120—200° и давлении H_2 20—60 *ат*. Найдено, что при увеличении т-ры р-ции выход ПА уменьшается. На примере гидрирования $C_6H_{11}CN$ показано, что добавление NH_3 и абс. спирта способствует увеличению выхода *н*-C_6H_{13}-NH_2. Е. Р.

9Л32. Синтез высших ксантогенатов. Ionescu Mircea, Pascalide Ch., Dinescu Gabriela. Sinteza xantatilor superiori. «Cercetări metalurgice şi miniere», 1960, № 2, 255—267 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Описаны способы получения ксантогенатов и кинетич. характеристики процесса. Приведены технологич. схемы и аппаратура методов получения ксантогенатов различных типов. Т. Кострома

9Л33. О реакции дифенилдихлорсилана с некоторыми неорганическими веществами. Takiguchi Toshio, Iizuka Yasuichi, Ichimura Junji, Kishi Takeshi, Sakurai Masaru. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1875—1876 (японск.)

9Л34. Органические перекиси, содержащие металл. Такэмото Киити. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1959, 14, № 12, 1003—1005 (японск.).—Обзор. Библ. 9 назв. Г. Д.

9Л35. Получение и анализ триэтилалюминия. Huang Chi-Ya. «Чжунго кэсюэюань инюн хуасюэ яньцзюсо цзикань. Тр. Ин-та прикл. химии АН Китая, Collect. Papers Inst. Appl. Chem.», 1960, № 4, 104—109 (кит.).—Описан способ получения $Al(C_2H_5)_3$ взаимодействием металлич. Al с $(C_2H_5)_2Hg$ и аппаратурное оформление процесса, в котором предусматривается устранение опасности взрыва реакционной камеры под действием выделяющихся при терморазложении $(C_2H_5)_2Hg$ газов. Изучено влияние поверхностной активности и площади Al-фольги, конц-ии $(C_2H_5)_2Hg$ и соотношения реагентов на скорость р-ции. Показано, что существует линейная зависимость между т-рой и скоростью р-ции, понижение конц-ии $(C_2H_5)_2Hg$ вызывает постепенное замедление р-ции; при повышении эквивалентного соотношения $Al/(C_2H_5)_2Hg$ скорость р-ции возрастает, однако при этом не наблюдается прямой пропорциональной зависимости. Приведена также методика анализа конечного продукта путем объемного определения C_2H_6, выделяющегося при взаимодействии $(C_2H_5)_3Al$ с C_4H_9OH. Библ. 7 назв. А. Зоннтаг

9Л36. Промышленное применение металлорганических соединений. Часть 5—6. Horwood J. H. Industrial applications of the metal organic compounds. Part 5—6. «Industr. Chemist», 1959, 35, № 418, 580—582; 1960, 36, № 419, 30—34 (англ.).—Краткий обзор. Рассмотрены способы получения и области применения алкилпроизводных Li (наиболее важная область — полимеризация этилена и других непредельных углеводородов), арилпроизводных Li для синтеза и других металлорганич. соединений, алкоголятов и солей Li и Li-мыл, а также некоторых других органич. производных Li. Рассмотрены соединения Na: получение и применение производных алкил-Na, в частности, для произ-ва полибутадиеновых каучуков, для синтеза на основе NaC≡CH, для синтеза фенилхлорсиланов и других соединений с применением C_6H_5Na. Описано также применение алкоголятов, фенолятов и комплексных алкоголятов Na и других Na-органич. соединений. Библ. 27 назв. Часть 4 см. РЖХим, 1961, 7Л15. Л. Макарова

9Л37. Получение нитрита дициклогексиламмония в ротационном пленочном реакторе. Ujhidy Aurél, Babos Bárnabás, Farády László. Vizsgálatok diciklohexilammóniumnitrit eloállítására rotációs filmreaktorban. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 8, 366—369 (венг.).—Нитрит дициклогексиламмония (I) получают р-цией дициклогексиламина с NH_4NO_2. Р-цию проводят в непрерывнодействующем пленочном реакторе, равномерно измельчающем полученное в-во. Опыты были проведены с жестко закрепленными и подвижными вращающимися лопатками. Наиболее целесообразным оказалось применение подвижных (способных изменять расстояние от центра вращения и соприкасающихся со стенками цилиндра) лопаток. В реактор подают 50%-ный р-р I в CH_3OH со скоростью 50 *г* в 1 мин. и нитритный р-р ($NaNO_2$ + + NH_4HCO_3) со скоростью 410 *г* в 1 мин. В зависимости от изменения кол-ва исходных реагентов $NaNO_2$ и NH_4HCO_3 и вращения лопаток получают I, т. пл. 199—201° (разл.), с различными выходами. Выход увеличивается с повышением избытка $NaNO_2$, с увеличением числа оборотов вращения лопаток, т. е. увеличением линейной скорости вращения (оптимальная скорость вращения 300—350 *м* в 1 мин.). I употребляется для защиты металлов от коррозии. М. Деже

9Л38. Дегидрогенизация изопропилбензола в α-метилстирол над стироловым катализатором. Taniewski Marian. Odwodornianie izopropylobenzenu do alfa-metylostyrenu nad katalizatorem styrenowym. «Przem. chem.», 1960, 39, № 9, 576—580 (польск.; рез. русск., англ.).—Изучалось влияние т-ры, скорости подачи катализатора (КТ) и разбавления изопропилбензола (I) водяным паром на течение р-ции дегидрогенизации I в α-метилстирол (II) в трубчатой установке над КТ (Zn-стирол). Т-ра изменялась в пределах 560—610° (предварительно 580°), объемная скорость подачи I 0,20—0,40 *л/л·час* (предпочтительно 0,30 *л/л·час*), весовое отношение I : вода от 1 : 1 до 1 : 3,0 *г/г* (предпочтительно 1 : 2,0 *г/г*). Конверсия I 44,9—46,5%, содержание II в масле 39,0—40,0%, выход II 83,9—87,9 мол.%, а стирола 3,3—4,1 мол.%. Т. К.

9Л39. Превращения некоторых индивидуальных фенолов в условиях деструктивной гидрогенизации. Калечиц И. В., Си Цзу-вей, Салимгареева Ф. Г. «Тр. Вост.-Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР», 1959, вып. 26, 45—62.—Для уточнения химизма превращений фенолов в условиях деструктивной гидрогенизации проведены опыты с индивидуальными фенолами и исследованы составы гидрогенизатов. Показано, что введение алкильных заместителей ускоряет р-ции восстановления и деструкции, ускоряющий эффект зависит от мол. веса заместителя и его положения по отношению к гидроксилу (наиболее реакционноспособны пара-изомеры, наиболее устойчивы мета-изомеры). Фенильные заместители замедляют процесс восстановления и деструкции. При отщеплении алкильных заместителей или раскрытии метиленового кольца бициклич. фенолов доминирует разрыв по связям, примыкающим к бензольному кольцу в пара-положении. Наряду с деструкцией и восстановлением частично имеют место р-ции дегидрирования и изомеризации. Наиболее вероятен радикальный механизм этих р-ций. Е. Р.

9Л40. Контактно-каталитические превращения простых эфиров фенолов. Шуйкин Н. И., Эриванская Л. А. В сб. «Новые методы рациональн. использования местн. топлив». Рига, АН ЛатвССР, 1959, 277—284.—Исследован механизм превращений алкилфениловых эфиров (АФЭ) в контакте с Al_2O_3, $ZnCl_2$-Al_2O_3, TiO_2-Al_2O_3 и алюмосиликатным катализатором при 150—180° и объемной скорости 0,1—2,0 в 1 час при нормальном давлении и в автоклаве при 150—250°. В результате р-ции образуются продукты перегруппировки АФЭ — алкилфенолы и продукты расщепления — фенол и алкен. С удлинением цепи алкильной группы возрастает степень расщепления АФЭ и уменьшается выход алкилфенолов. Повышение давления увеличива-

ет прочность эфирной связи АФЭ. Р-ция может быть использована для лабор. получения *о*-замещ. фенолов. Д. Цикарев

9Л41. **Термическая ароматизация бутадиена-1,3.** Gil-Av E., Shabtai J., Steckel F. Thermal aromatization of 1,3-butadiene. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 1, 31—32 (англ.).—Изучена термич. ароматизация бутадиена-1,3 при 550° и времени контакта 1,2—15,9 сек. Найдено, что ароматизация протекает через стадию димеризации C_4H_6 в 4-винилциклогексен с последующей изомеризацией двойной связи и (или) скелетной изомеризацией. Полученный циклогексадиен дегидрируется затем в ароматич. углеводороды, главным образом этилбензол и стирол. В полученных продуктах р-ции методами хроматографии, спектроскопии, фракционированной перегонки и хим. обнаружено свыше 34 различных соединений, среди которых присутствуют ароматич. C_6—C_{10}-углеводороды, являющиеся продуктами крекинга и скелетной изомеризации. Ю. П.

9Л42. **Гидролитическая стабильность трифторметильной группы у ароматического ядра.** Filler R., Novar H. Hydrolytic stability of the trifluoromethyl group on the aromatic nucleus. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1273—1274 (англ.).—Обзор. Библ. 15 назв.

9Л43. **Получение «дистиллированного нафталина» для производства фталевого ангидрида.** Привалов В. Е., Поташников М. М., Черкасова Л. М., Черкасов П. Х. «Кокс и химия», 1960, № 7, 50—56.—Предложен новый вид технич. нафталина (I) для произ-ва фталевого ангидрида (II) каталитич. окислением на ванадиевом катализаторе — «дистиллированный нафталин» (ДН), состоящий из I, 1- и 2-метил-I и тионафтена. Показана необходимость тщательной очистки ДН от непредельных соединений (НС), осмоляющихся при окислении I в II. Предложенная технология получения ДН дает увеличение выхода I из нафталиновой фракции (НФ) на 50% при значительном уменьшении его стоимости. НФ (т. кип. 200—245°, d_4^{20} 1,018; содержание в %: I 80,8, фенолов 3,4, оснований 4,5, НС 5,16, нелетучего остатка 0,125, золы 0,002) последовательно промывают 20%-ным NaOH и 25%-ной H_2SO_4 для извлечения фенолов и оснований и омыления нитрилов. Затем очищают от НС промыванием 3—5 вес.% 93,5%-ной H_2SO_4 при перемешивании в течение 20 мин., оставляют на 20 мин. и промывают нагретой водой для удаления сульфокислот, затем р-р нейтрализуют 20%-ным NaOH. Очищ. НФ перегоняют и получают ДН с выходом 92,5—94,8% (от исходной НФ) при содержании НС 0,9%. Проведены опыты получения ДН в промышленном масштабе, выход 85,6—94% при содержании НС 0,7%. М. Николаева

9Л44. **Непрерывный способ получения альфа-нафтиламина восстановлением нитронафталина дисульфидом натрия.** Тимохин Г. А., Киссин Б. И. «Хим. пром-сть», 1960, № 3, 255—256.—α-Нафтиламин (I) получают восстановлением нитронафталина (II) на двухкаскадной установке со смешанным потоком (приведен рисунок), показатели работы которой стабильны при хороших выходах и высоком качестве продукта. Производительность установки (270 *г* в 1 час I) в пять раз выше, чем на установках периодич. типа Расплавленный II (т. заст. 51,8—52°) из дозатора со скоростью 360 *г* в 1 час непрерывно подают в редуктор. После частичного восстановления II дисульфидом натрия (III), содержащимся в р-ре солей, поступающим из отстойника, реакционная смесь поступает в следующий отстойник. Операцию повторяют еще два раза, причем р-р III непрерывно подают центробежным насосом (конц-ия III в последнем редукторе 300—350 *г/л*, скорость подачи 252 *г* в 1 час). Полученный неочищ. I, не содержащий II, непрерывно промывают водой (скорость подачи 720 *мл* в 1 час) и после отстаивания полученной эмульсии перегоняют при 20—30 *мм*. Выход I 85—87%, т. заст. 45,5—46°. Библ. 10 назв. М. Николаева

9Л45. **К вопросу о получении моно- и диэтаноланилина из анилина и окиси этилена.** Петров К. Д. «Пласт. массы», 1960, № 3, 52—54.—Установлены оптимальные условия получения моно-(I) и диэтаноланилина (II) из анилина (III) и окиси этилена (IV). Показано, что применение воды не является необходимым. При отношении III : IV = 30 молей : 1 моль, времени р-ции 1 ч. 10 мин. и 120—126° выход I 66,79%, выход II 6,35%; при времени р-ции 3 часа и 96—102° выход I 70,9%, выход II 8,07% соответственно. При отношении III : IV = 1 моль : 2,05—2,1 моля, выход II 96,85%. Время р-ции 10 час., т-ра р-ции 118—120°. В производственных условиях по этому методу получают II с выходом 90—96%. Продукты р-ции очищают вакуумной перегонкой. Р. Материкова

9Л46. **Способ получения фурана из фурфурола в паровой фазе в трубчатой печи с применением сплава в качестве катализатора.** Mészáros Lajos. Ömledékágyas katalizátorok. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 9, 369—372 (венг.; рез. нем.).—Смесь фурфурола и воздуха продувают через сплав металла (предпочтительно Pb) или другого низкоплавкого соединения при 380—450° в отсутствие воды, образующаяся при этом фуранкарбоновая к-та декарбоксилируется в фуран, выход 97%. Pb на поверхности раздела фаз окисляется в PbO, которая катализирует процесс окисления фурфурола в к-ту. Т. Кострома

9Л47. **Побочные продукты синтеза меламина.** Швецова З. Н., Казарновский С. Н. «Тр. Горьковск. политехн. ин-та», 1959, 15, № 5, 5—14.—Установлено, что содержащиеся в меламине (I) примеси, нерастворимые в воде (содержащие N 54,1—59%), состоят из соединений различного типа; примеси, экстрагируемые щелочью (N 55,1—55,9%), являются оксиаминопроизводными триазина (аммелин, аммелид и цианурат I); примеси нерастворимые в щелочи (ПНЩ) (N 59—60,3%) — продукты дезаминирования I. При анализах использовали определение содержания N по микрометоду Кьельдаля и триазиновых колец методом гидролиза примесей HNO_3 до циануровой к-ты. Для идентификации ПНЩ сравнивали со специально полученными продуктами дезаминирования I. Определено влияние т-ры и времени нагревания на дезаминирование I. Показано, что в условиях получения I из дициандиамида (III) (300—500° и 50 *ат* N_2) дезаминирование I протекает очень медленно и при повышении т-ры р-ции содержание примесей в I увеличивается незначительно. Причиной образования ПНЩ являются кислородсодержащие примеси в исходном II. Проведены опыты аминирования ПНЩ и продуктов дезаминирования I. Во 2-м случае процесс наиболее полно идет при 350—375° — содержание I в продукте 98%. В 1-м случае также получен I с высоким выходом. Для уменьшения образования примесей в процессе синтеза I предложено в зону р-ци добавлять NH_3. Приведены кривые зависимости изменения содержания I и ПНЩ в продуктах аминирования I от т-ры и времени р-ции. Библ. 13 назв. А. Мышкин

9Л48. **Инициирование цепных реакций со свободными атомами и радикалами.** Nozaki Kenzie. Method for conducting free atom and free radical chain reactions. [Shell Development Co.]. Пат. США 2852565, 16.09.58.—Реакции инициируются 0,5—5% линейного полимера (мол. в. $7 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^6$) при напряжении сдвига, превышающем напряжение, определенное по ф-ле: $1 \times 10^4/(\text{мол. в.})^2$ в *дн/см*^{2}. Считают, что разрыв полимерных цепей при достаточном напряжении сдвига вызывает образование радикала, который может инициировать цепные р-ции со свободными радикалами. 0,4 ч. полистирола (мол. в. $6{,}33 \times 10^6$) прибав-

ляют к 100 ч. CBr_4, 7 ч. стирола (I) и 95 ч. CCl_4, помещают в ампулу, откачивают воздух, запаивают и встряхивают со скоростью 330 толчков в 1 мин. в течение 95 час., после чего CBr_4 и CCl_4 отгоняют, возгоняют в вакууме для удаления следов CBr_4, остаток перегоняют в вакууме и получают 1,1,1,3-тетрабром-3-фенилпропан, т. пл. 55—58°, выход 50% (по отношению к I). Экспериментально изучены р-ции бромирования толуола, окисления кумола, хлорирования циклогексана, взаимодействия меркаптанов со стиролом, CCl_4 с октеном-1, CBr_4 со стиролом, меркаптана с октеном-1 и PCl_3 с октеном-1. Ф. Псальти

9Л49. **Способ очистки ацетилена.** Стрижевский И. И., Зайцева В. П. Авт. св. СССР 128016, 28.04.60.—Для сокращения расхода HNO_3 при очистке ацетилена (I), получаемого из CaC_2, от примеси фосфористых и сернистых соединений, к ее р-ру добавляют 0,005 вес.% $AgNO_3$. 1 *л* 30%-ного р-ра HNO_3 с добавкой 0,005% $AgNO_3$ количественно очищает 10 $м^3$ I, содержащего 0,08% PH_3. Т. Кострома

9Л50. **Подавление образования полимеров при выделении бутилена-1 и бутилена-2, полученных каталитическим дегидрированием *н*-бутана.** Reinmuth Gene K. Inhibiting polymer formation in the separation of butene-1 and butene-2 produced in the catalytic dehydrogenation of *n*-butane. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2850550, 2.09.58.—Бутадиен (I) получают из *н*-бутана (II) двухстадийным каталитич. дегидрированием с образованием на 1-й стадии бутилена (III) из II, а на 2-й стадии I из III. Приведена схема установки по произ-ву I, в которой образование и отложение полимеров в колонне для отделения C_3-углеводородов исключается, благодаря удержанию полимеризующихся в-в (ПВ) в жидкой фазе. Для этого продукты 1-й стадии дегидрирования II пропускают через отпарную систему (с понижением давления с 12,6 до 8,4 *ат*), в результате чего образуется паровая фаза, обогащенная C_3H_8, C_3H_6 и более низкокипящими продуктами, и жидкая фаза, из которой перегонкой при ~74°/8,75 *ат* в кубе и ~52°/8 *ат* вверху колонны (вместо ~88°/11,9 *ат* и ~66°/11,2 *ат* соответственно на существующих установках) получают бутен-1 (IV) и остаток, который содержит непрореагировавший II, бутен-2 (V) и ПВ в р-ре. II выделяют из остатка и рециркулируют на 1-ю стадию дегидрирования, а V вместе с IV — на 2-ю стадию дегидрирования в I с последующей отпаркой продуктов дегидрирования. Я. К.

9Л51. **Способ производства бутадиена из бутиленгликоля.** Ион Фридрих, Шарф Хейнц, Бергер Гюнтер, Пройкшас Вернер. Авт. св. СССР 126490, 1.03.60.—При дегидратации бутиленгликоля (I) в бутадиен (II) над фосфатным катализатором с применением водяного пара в качестве разбавителя применяют дополнительный разбавитель — побочные продукты дегидрата-I в кол-ве до 20% в смеси. 750 *мл* I с 3% воды и 20% аллилкарбинола испаряют, разбавляют водяным паром в соотношении 1 : 1 и направляют в реактор, обогреваемый водн. паром с давл. 70 *ат*. За 16 дней выход II 82,6% против 80,6% при обычном способе. При использовании в качестве дополнительного разбавителя 10% пропилена выход II составляет 81,3%. А. Мышкин

9Л52. **Вакуумная дегидратация отходов производства бутадиена.** Harvey Mortimer T., Rosamilia Peter L. Vacuum dehydration of the residue from the furfural extraction of butadiene. [Harvel Research — Corp.]. Пат. США. 2917488, 15.12.59.—Кубовый остаток стадии отгонки фурфурола, применяемого в качестве селективного р-рителя для обработки смесей бутадиена (I) с другими C_4-углеводородами, нагревают первоначально для удаления воды при 105—113° и нормальном давлении, а затем в вакууме при 149—190°. Продукты, получающиеся после такой обработки, характеризуются т. разм. 54,4—115.5° и представляют собою термопластические смолы, применимые в качестве антиозонантов и противостарителей в композициях с натуральным каучуком, с синтетич. каучуками на основе гомополимеров I, или сополимеров I со стиролом и акрилонитрилом (обычно в кол-ве 3—200 вес. ч. этих смол на 100 вес. ч. каучука). При 121—177° и pH 8,0—12 эти смолы могут полимеризоваться, превращаясь в практически неплавкие материалы, которые могут найти применение в произ-ве фрикционных или тормозных обкладок. 2153,24 *кг* содержащих воду отходов после очистки I нагревали сначала при 132° и нормальном давлении, а затем при 157°/660—711 *мм* (нагревание велось при размешивании массы) до получения продукта с т. разм. 76,7°; вес. продукта 1793,5 *кг*, отогнано 205 *кг* воды и 144,7 *кг* погона органич. в-в. Приведены другие аналогичные примеры. О. Чернцов

9Л53. **Способ получения четыреххлористого углерода.** Вдовиченко В. Т., Глухоманюк А. М., Павленко Н. П. Авт. св. СССР 132630, 20.10.60.—Способ получения CCl_4 заключается в термич. хлорировании природного газа при 430—440° и объемном отношении $Cl_2 : CH_4 = 3{,}2 : 3{,}9$. С целью облегчения управления процессом в зону р-ции непрерывно вводят смесь мелкодиспергированных продуктов хлорирования. Смесь природного газа с Cl_2 в объемном соотношении $Cl_2 : CH_4 = 3{,}2$ подают в сосуд, нагретый до 500°, со скоростью 30 $м^3$ на 1 $м^3$ емкости реактора. Одновременно подают распыленную смесь жидких продуктов хлорирования CH_4, полученных ранее в кол-ве 3,5—4,0 *кг* на 1 *кг* продуктов, образовавшихся в результате взаимодействия CH_4 и Cl_2. Продукты р-ции (после удаления HCl) имеют состав (в вес.%): CCl_4 70,7, $CHCl_3$ 20,3, $Cl_2C{=}CCl_2$ 7, C_2Cl_6 2, при соотношении $Cl_2 : CH_4 = 3{,}9$ содержание CCl_4 90%. Расход Cl_2 в пересчете на 1 *кг* смеси продуктов хлорирования составляет 2,0—2,5 *кг*. Т. К.

9Л54. **Получение изопрена.** Dempsey James F. Manufacture of isoprene. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2914588, 24.11.59.—Дегидрогенизацию изопентана (I) в изопрен (II) проводят на окисном катализаторе (2—10% Cr_2O_3 на активированной Al_2O_3) при 480—650°, давл. 127—254 *мм* и объемной скорости 0,5—5,0 жидкости на объем реактора в 1 час. Образующийся в р-ции пиперилен (III) не отделяют от других C_5-углеводородов, а рециркулируют, предварительно удалив II, в процесс. Показано, что в ходе р-ции устанавливается равновесие, при котором кол-во III в продуктах р-ции остается постоянным и, таким образом, присутствие III не мешает превращению I во II. При вводе в реактор исходной смеси с равновесным содержанием III (52% I, 28% III, 20% остальные C_5-углеводороды) увеличивается селективность превращения I в II (59,5%) при постоянстве выхода II 12% за 1 цикл. Приведена схема процесса. М. Николаева

9Л55. **Получение хлоропрена.** Jenkins Philip Aldwyn. Production of chloroprene. [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 836666, 9.06.60.—Хлоропрен (I) получают дегидрированием 3,4-дихлорбутена-1 (II) 5—20%-ным р-ром гидроокиси щел. или щел.-зем. металла при т-ре кипения I (60°) в присутствии ингибиторов полимеризации и смолообразования. В качестве ингибиторов применяют 0,1—5 вес.% (предпочтительно 1%) сульфидов и гидросульфидов щел. или щел.-зем. металлов, а также комплексов сульфидов с алкил- или алкенилгалогенидами, в частности с II. Смесь 100 объемн. ч. 10%-ного NaOH, 0,492 вес. ч. $Na_2S \cdot 9H_2O$, 25 объемн. ч. II нагревают в течение 3 час., непрерывно отгоняя образующийся I. Остаток после отгонки I охлаждают, образовавшийся полимер отфильтровывают, промывают водой, петр. эфиром и высушивают (0,05 вес. ч.). Описаны примеры получения I с применением различных ингибиторов (перечислены ингибитор, кол-во в вес. ч., выход полимера в вес. ч.): K_2S, 0,25, 0,04; *трет*-бутилкатехин, 0,253, 1,232; тиодифе-

нилами̇н, 0,266, 0,98; антрацен, 0,025, —; пирогаллол, 0,252, 0,58. З. Полякова

9Л56. **Способ получения 1,5-дихлорпентана.** Преображенская Е. А. Авт. св. СССР 127249, 25.03.60.—1,5-дихлорпентан (I) получают из тетрагидропирана (II) и HCl в присутствии катализатора $C_5H_5N \cdot HCl$ (III). 80 *г* C_5H_5N нагревают до 80° и при перемешивании пропускают 1 моль HCl, поднимают т-ру до 125° и при одновременном пропускании HCl приливают 86 *г* II с такой скоростью, чтобы т-ра смеси не спускалась < 120° (16 час.), смесь нагревают 6 час. при 130°, охлаждают, добавляют 50 *мл* воды, верхний слой отделяют и перегоняют вначале при атмосферном давлении, а затем в вакууме, получают 103 *г* I (80%), т. кип. 76—80°/20 *мм*. К III после отделения от него I добавляют 4 вес.% активированного угля, нагревают 1 час (60°) при перемешивании, охлаждают, отфильтровывают активированный уголь, от р-ра отгоняют воду, лучше в вакууме, получают сухой III, который снова используют в р-ции, выход I 81%. Л. Волкова

9Л57. **Способ получения синтетических спиртов — *н*-бутанола и *н*-гексанола.** Акопян А. Е., Ордян М. Б., Экмекджян С. П., Худоян К. Л. Авт. св. СССР 127647, 12.04.60.—*н*-Бутанол (I) и *н*-гексанол (II) получают гидрированием (1—10 час.) γ-хлоркротилового спирта (III) и 3-хлоргексадиен-2,4-ола (IV) соответственно при 50—120° и давл. 5—150 *ати* в присутствии скелетного Ni и едких щелочей в кол-ве, необходимом для связывания реакционного HCl, в среде I, II или CH_3OH. В автоклав загружали 53,5 *г* III, 23 *г* NaOH, 120 *мл* CH_3OH (или I) и 1,0 *г* скелетного Ni и вели гидрирование 10 час. при 90°, давлении H_2 100 *ати* и перемешивании, выход I 35,1 *г* (95%). Гидрирование 66,2 *г* IV (1 час) при 24° и давл. 8 *ати* в среде 300 *мл* CH_3OH (или II), в присутствии 23 *г* NaOH и 1,0 *г* катализатора дает 48,4 *г* (95%) II. Показано, что повышение или понижение давления (в пределах 50—150 *ати* при гидрировании III или 5—15 *ати* при гидрировании IV) несколько ускоряет или соответственно замедляет процесс, но на выходы I и II практически не влияет, равно как и изменения т-ры от 60 до 120° при гидрировании III. Исходные III и IV могут получаться из промышленных отходов: III из дихлорбутена омылением (6—8 час.) водн. р-ром едкой щелочи (1,5 моля на 1 моль дихлорбутена) при 80—90° с выходом 80%, а IV из дивинилацетилена путем каталитич. гидрохлорирования в дихлоргексадиен и последующего щел. омыления. О. Черноцов

9Л58. **Разделение спиртов.** Lamb Sidney Arthur, Smith Henry Owen, Norcross Geoffrey. Improvements in and relating to the separation of alcohols. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 815091, 17.06.59.—Способ выделения алифатич. спиртов, содержащих 3—5 атомов C, из продукта гидрирования и карбонилирования C_2—C_4-олефинов состоит в том, что указанный продукт перегоняют при давл. ⩽ 1 *ат*, верхний погон, содержащий спирты, перегоняют при 1 *ат* в присутствии ⩽10 вес.% водяного пара, снова отбирают верхний погон, который содержит спирты и примеси, напр. эфиры, низшие спирты и углеводороды, и нижний погон — спирты с 3—5 C-атомами. И. Берлин

9Л59. **Способ получения жирных спиртов путем гидрирования при повышенном давлении.** Szretkovits György. Eljárás zsíralkoholok előállítására nagynyomású hidrogénezéssel. Венг. пат. 145365, 15.10.59.—Предложен способ получения жирных спиртов из растительных масел, жиров, жирных к-т, диглицеридов и эфиров с помощью гидрирования H_2 в присутствии катализатора (КТ) (CuO, CuO/Cr_2O_3 или смеси окислов Cu, Zn, Mn, Cr, Ni) при 180—260° и давл. 175—200 *ат*. 150 *г* подсолнечного масла и 3 *г* (2% от веса масла) КТ загружают в автоклав из кислотоупорной стали с мешалкой, электрич. обогревом и приборами для измерения давления и т-ры и нагревают. При 180° наблюдается быстрое падение давления (указывает на начало р-ции), затем т-ра самопроизвольно поднимается до 260°. По окончании р-ции КТ отфильтровывают и вновь используют для синтеза. Перегонкой фильтрата получают спирты с выходом 95%. Приготовление КТ: 25 *г* кристаллич. $CuSO_4$, 28 *г* кристаллич. $MnSO_4$ и 29 *г* кристаллич. $ZnSO_4$ растворяют в 3 *л* воды при 60—70°, фильтруют, к фильтрату при перемешивании добавляют р-р 35 *г* Na_2CO_3 до щел. р-ции по фенолфталеину, кипятят 10 мин. при перемешивании, промывают до нейтр. р-ции теплой водой. Осадок отфильтровывают и высушивают при 100°. Полученный КТ измельчают и выдерживают в течение 3—31 час. при 400—420°. М. Коловертнова

9Л60. **Способ получения двухатомных спиртов.** Büchner Karl, Meis Josef, Roelen Otto. Verfahren zur Herstellung von Dialkoholen. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1041940, 16.04.59.—Двупервичные спирты с числом атомов C > 18 получают следующим образом: моно- или полинепредельные карбоновые к-ты с числом атомов C > 17 (или их смеси) гидроформилируют, затем полученные продукты гидратируют при нагревании и под давлением, после чего содержащиеся в в-вах альдегидные группы путем мягкого гидрирования превращают в OH-группы. OH-группы этерифицируют COOH-группами с удалением выделяющейся при р-ции воды и полученные эфиры вновь гидрируют до гликолей, которые затем выделяют из реакционной смеси разгонкой в вакууме. Получаемые по указанному способу диолы не содержат одноатомных спиртов, неомыляемых, окрашивающих и высокомолекулярных примесей. Смесь ненасыщ. жирных к-т с числом нейтр-ции (ЧН) 191, числом омыления (ЧО) 191, гидроксильным числом (ГЧ) 3, карбонильным числом (КЧ) 6 и с йодным числом (ЙЧ) 122, состоящую из олеиновой, изоолеиновой, линолевой, линоленовой, клупанодоновой и других к-т, превращают в альдегидокарбоновые к-ты. Последние затем переводят в неочищ. смесь диолов (РЖХим, 1956, № 10, 30214; 1961, 4Л99) с ЧН 0,1, ЧО 3,5, ГЧ 330, КЧ 0 и ЙЧ 2. 1060 *г* указанной смеси перегоняют при 0,5 *мм* рт. ст. на колонне со стеклянной насадкой (диам. 3 *мм*, высота 3 *мм*). Получают 7 фракций (приведены кол-ва, т. кип. и другие характеристики фракций). Фракции [указаны их кол-ва в *г*, т. кип. в °С/*мм*, ЙЧ, ЧН, КЧ и ГЧ]: 469,0, 216—229/0,5, 0, 0, 0, 368; 100,4, 229—250/0,5, 0, 0, 0, 369; 110,7, 250—255/0,5—0,7, 0, 0, 0, 370] составляют 66% всего дистиллята и имеют среднее ГЧ 369, что соответствует содержанию в них 99% гептадекандиметилола (I), т. пл. 50°. При переработке исходной смеси ненасыщ. к-т обычными методами [превращение в альдегидокислоты с последующими гидрированиями в присутствии 100 вес. ч. Co на 15 вес. ч. MgO и 100 вес. ч. кизельгура и затем в присутствии окисного Cu-Cr-катализатора (9 час., 280°, 280 *ат*)] получают смесь с ЧН 1,9, ЧО 38,9, ГЧ 237, КЧ 5,5 и ЙЧ 1. Фракционирование этой смеси в указанных выше условиях приводит к образованию 5 фракций (даны кол-ва, т. кип. и другие характеристики), из которых 3 фракции содержат I со степенью чистоты 81%. Как в том, так и в другом случае, в качестве побочного продукта выделяют гептадеканметилол. Получаемые гликоли используют для производства полиэфиров и других смол. Их также применяют в качестве мягчителей для полимеризационных и конденсационных продуктов. Н. Маторина

9Л61. **Получение этиленхлоргидрина.** Nicolaisen Bernard H. Production of ethylene chlorohydrin. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2830095, 8.04.58.—Этиленхлоргидрин с 97,4%-ным выходом получают двухстадийным способом по принципу противотока из Cl_2 и воды с C_2H_4. Этилендихлорид, образующийся в качестве побочного продукта, отделяют в промежуточном сепараторе. И. Берлин

9Л62. Способ получения многоатомных спиртов, преимущественно 1,3-пропиленгликоля, из гекситов. Bertossa Giuseppe, Conradin Fritz, Giesen Johann. Verfahren zur Herstellung von mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise 1,3-Propylenglykol, aus Hexiten. [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung Luzern]. Швейц. пат. 342554, 342555, 15.01.60.—Пат. 342554. Многоатомные спирты с <6 атомами C, преимущественно 1,3-пропиленгликоль (I), получают расщеплением гекситов в водн. р-ре при давлении H_2 100—200 *ат*, 195—200° в присутствии смешанного катализатора (КТ) (1—24% Co или Cu, 1—24% Ni и 70—80% MgO). Для получения КТ металл осаждают в виде оксалата из какой-либо соли, высушивают и восстанавливают при 400°. В автоклав, снабженный мешалкой, помещают 500 *мл* 10%-ного водн. р-ра сорбита (II) и 25 *г* КТ, содержащего 12,5% Ni, 12,5% Cu и 75% MgO, вводят H_2 до давл. 150 *ат*, выдерживают реакционную смесь 10 час. при 210°. После отгонки воды продукты р-ции перегоняют, получают 8% непрореагировавшего **II**, 53% **I**, 18% 1,2-пропиленгликоля (III) и 25% глицерина (**IV**) и 4% эритрита в остатке.

Пат. 342555. В автоклаве перемешивают 500 *мл* 10%-ного водн. р-ра II с 25 *г* КТ (20% Co, 5% Ni и 75% MgO), нагнетают H_2 (150 *ат*) и нагревают 10 час. при 210°. Из продуктов р-ции отгоняют воду при атмосферном давлении, а остаток перегоняют в вакууме, получают 7% непрореагировавшего **II**, 34% **IV**, 31% гликоля, 11% **III**, 19% **I** и 5% эритрита (выход продуктов рассчитан на вступивший в р-цию II).
Е. Р.

9Л63. Получение синтетического глицерина с промежуточным выделением акролеина. Skinner John R., Wilcoxen Charles H., Jr, Carlson George J. Synthetic glycerine production with intermediate removal of acrolein. [Shell Development Co.]. Пат. США 2862978, 2.12.58.—Аллиловый спирт (I) обрабатывают H_2O_2 в молярном соотношении 1 : 1 — 5 : 1 (1,2 : 1 — 3 : 1) в водн. среде [молярное отношение вода : H_2O_2 = = 5 : 1 — 70 : 1 (15 : 40)] при pH ⩾3 и 15—70° (35—60°) в присутствии 0,01—5 (0,02—0,5) % (от веса реакционной смеси) катализатора (водорастворимой соли H_2WO_4, в частности Na_2WO_4) до тех пор, пока не прореагирует ⩾ 98% H_2O_2, затем отгоняют акролеин (II), избыток I и другие низкокипящие компоненты и завершают р-цию нагреванием реакционной смеси при pH < 7 и 80—200° (100—175°). Приведена схема процесса. Реактор на 1-й стадии процесса представляет систему 3 последовательно соединенных сосудов (емк. ∼10 *л*), снабженных внутренним змеевиковым нагревателем и циркуляционным насосом мощностью 4 *л/мин*. **I**, 20—27%-ная H_2O_2, вода, водн. р-р катализатора и 1 н. NaOH (для регулирования pH) поступают в 1-й сосуд, откуда смесь последовательно стекает в остальные 2 сосуда. Вытекающая из 3-го сосуда реакционная смесь насосом подается на колпачковую колонну из 23 теоретич. тарелок между 12-й и 13-й тарелками и после стекания вниз подается насосом в работающий под давл. ∼7,7 *ат* трубчатый реактор с паровой рубашкой длиною ∼2,44 *м* и внутренним диам. 32 *мм*. Условия работы: а) на 1-й стадии гидроксилирования молярное соотношение **I** : H_2O_2 = 1, 5: 1, воды : H_2O_2 = 33,5 : 1, H_2WO_4 0,5 вес.%, NaOH 0,083 вес.%, т-ра 45°, продолжительность р-ции 3,3 часа, pH 5,5—6,1, конверсия H_2O_2 99,1%; б) при перегонке: т-ра на 17-й тарелке 92—93°, т-ра в кубе 102—104°, флегмовое число 5 : 1, время пребывания в низшей отпарной секции 8 мин.; в) на 2-й стадии гидроксилирования т-ра 145°, продолжительность р-ции 10 мин., начальная pH 6,4, конечная pH 5,9. Выход глицерина (**III**) (в мол.%) 88,2, от конвертированного I и 85,2 от израсходованной H_2O_2; выход **II** 2,72 от израсходованной H_2O_2. Чистота глицерина 99% (вода 0,1%, **II** + глюкоза + NH_3 0,5%, жирные к-ты и эфиры 0,0001 Э/100 *г*). Неперегнанный **III** содержал 0,7% **II** + глюкоза + NH_3 и 0,0007 Э/100 *г* жирных к-т и эфиров.
Я. Кантор

9Л64. Усовершенствование в производстве пентаэритрита и его гомологов. Roche, Becanne, Gajac. Perfectionnements à la fabrication de la pentaérythrite et autres corps de la même famille. [État Français représenté par le Secrétaire d'État à la Défense et aux Forces armées (Direction des Poudres). Франц. пат. 1211349, 15.03.60.—Патентуются способ и установка для непрерывного извлечения чистого пентаэритрита (I) и его гомологов из водн. маточных р-ров взаимодействием с альдегидами или кетонами (напр., C_6H_5CHO, $CH_3C_6H_4CHO$, фурфурол, циклогексанон, ацетофенон) при pH 0,1—1 и 10—70° с образованием нерастворимого в воде диацеталя. Органич. слой, содержащий диацеталь, промывают щел. р-ром или перегоняют для выделения HCOOH, нагревают 1—10 мин. при 150—200° с водяным паром, отгоняют р-ритель и альдегид, остаток концентрируют, кристаллизуют и получают **I**. Водн. р-р (pH 0,5), содержащий 10% **I**, обрабатывают равным объемом C_6H_5CHO при 50°, после декантирования водн. слой содержит < 1% **I**.
Ф. Псальти

9Л65. Превращение углеводородов и их производных под действием CO в присутствии карбонила кобальта в качестве катализатора. Freund Mihály, Berty József, Oltay Ernő, Markó László, Szabó Zoltán, Werner Gyula, Egri László. Eljarás szénhidrogének és származékaik átalakítására kobaltkarbonil katalizátor jelenlétében szénmonoxiddal való reagáltatásuk útján. [Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet]. Венг. пат. 144996, 31.07.59.—Предложен метод каталитич. превращения углеводородов и их производных под действием CO в присутствии катализатора (КТ) карбонила Co в O-содержащие органич. соединения с числом атомов C на 1 больше, чем в исходной молекуле при повышенной т-ре и парц. давлении CO, обеспечивающем стабильность КТ. Рекомендуется сначала проводить р-цию в присутствии избытка CO, в дальнейшем часть выходящего из реактора газа, обогащенного CO, возвращают в цикл в таком кол-ве, чтобы в смеси с исходными в-вами обеспечивалось необходимое для выбранных параметров (т-ра, скорость р-ции) парц. давление CO. КТ разлагают, пропуская продукты р-ции через отдельный реактор (РТ) при повышенной т-ре и пониженном парц. давлении CO, а образующийся при этом тонкодисперсный Co автокатализирует разложение КТ. Приведена схема процесса с тремя РТ, описана технология произ-ва октилового спирта из фракции C_7 крекинг-бензина и спирта, CH_3CHO и CH_3COOH из CH_3OH.
С. Розенфельд

9Л66. Усовершенствование в процессе получения органических соединений. Caldwell Alexander Muirhead Ure. Improvements in and relating to processes for the oxidation of organic compounds. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 835446, 18.05.60.—Способ неполного окисления олефинов заключается в контактировании смеси олефина и O_2 или O_2-содержащего газа при объемном соотношении 5—15 : 95—85 и 300—600° с катализатором (КТ), состоящим из 5—80 мол.% MoO_3 и окисла металла (Cu, Fe, Ca, Mg, Pb) на носителе. Время контактирования 0,1—2 сек. 20 молей CuO и 80 молей MoO_3 сплавляют, перемешивают, охлаждают и просеивают через сито с размером ячеек 150 μ, 5 *г* полученного КТ наносят на 30 *мл* корунда (тонины 3,2—1,6 *мм*) и помещают в реактор, нагретый до 450° смесью $NaNO_2$ + $NaNO_3$. Смесь 85 объемн. ч. воздуха и 15 объемн. ч. изобутена (I) пропускают через реактор со скоростью 100 *л* в 1 час и получают CH_2O с выходом 36%, считая на прореагировавший **I**. Приведены примеры окисления бутена и I в присутствии КТ (MoO_3 : CuO = 7 : 93) при 503°, конверсия I 83%.
В. Вонсяцкий

9Л67. **Способ получения октадиона-2,7 из симметричного диметилдивинилгликоля.** Wiemann J., Sa Le Thi Thuan, Mme. Procédé de préparation de l'octadione 2-7 à partir du diméthyl-divinyl-glycol symétrique. [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1216421, 25.04.60.—Октадион-2,7 (I) получают, пропуская *симм*-диметилдивинилгликоль (II) над Al_2O_3 (хроматографич.) или чистой ZnO 200—250° (при >250° образуется примесь циклопентена). В трубку (длина 1 *м*, диам. 2 *см*), содержащую 60 *см* Al_2O_3 и пемзу, при 250° сверху вводят со скоростью 3 капли в 1 сек. 5 *г* II, затем 5 *г* C_6H_6 и далее смесь равных кол-в II и C_6H_6 (всего 32 *г* II). Органич. фазу отделяют, перегонкой выделяют 15 *г* II и 7 *г* I, т. кип. 110—116°, т. пл. 42°, выход 25%. II возвращают в цикл. Применяя ZnO, получают I с выходом 30%. Н. Кульбовская

9Л68. **Получение кеталей.** Waters Rolland M., Lee John M. Preparation of ketals. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2837575, 3.06.58.—2,2-диметокси-(I) или 2,2-диэтоксипропан, 2,2-диметокси- или 2,2-диэтоксибутан получают соответственно р-цией между ацетоном или метилэтилкетоном (II) и CH_3OH или спиртом (в молярном отношении спирт : кетон = 4—8 : 1) при т-ре от —10° до т-ры кипения реакционной смеси (PC) (от —10 до 30°) в присутствии (в вес.%) 2—20 безводн. (<0,5 воды) H_2SO_4 или галоидоводородной к-ты (6—12 в случае ацетона и 6—14 в случае II). Продолжительность р-ции от нескольких секунд до 15 мин.; при т-ре от —10 до 30° р-ция завершается за 1—5 мин. Приведены кривые зависимости выхода кеталя от времени р-ции при —10 и 61° и от конц-ии к-ты (0,33—7,9% HCl); выход кеталя увеличивается при понижении т-ры и повышении конц-ии к-ты. Кеталь экстрагируют насыщ. летучим углеводородом. После немедленной нейтр-ции экстракта 18—30%-ным NaOH и KOH из нейтр. экстракта удаляют непрореагировавшие кетон и спирт обработкой 0,5—0,1-кратным объемом 1—5%-ного водн. NaOH и KOH и выделяют перегонкой кеталь. Приведена схема непрерывного процесса (полузаводская установка). Смесь 2960 *г* ацетона и 9800 *г* CH_3OH (молярное отношение 1 : 6) вводят в реактор (с мешалкой) со скоростью 600 *мл* в 1 час и пропускают 1290 *г* безводн. HCl со скоростью 45 *г* в 1 час (содержание HCl в PC ≅ 8,6 вес.%), экстрагируют PC через 4,5 мин. при ~27° 4-кратным объемом углеводорода (т. кип. 130—170°), экстракт обрабатывают 25%-ным р-ром едкой щелочи со скоростью 242 *г* в 1 час, экстрагируют органич. фазу ~0.56-кратным объемом 2,3%-ной едкой щелочи и перегоняют. Получают продукт, состоящий из 2613 *г* I и 84 *г* II. Из водн. фаз экстракционных колонн выделено 1436 *г* II и 8135 *г* CH_3OH. Выход I составляет 49,3% от загруженного II и ~96% от прореагировавшего II. Я. Кантор

9Л69. **Получение симметричного тетрафторацетона.** Gordon Joseph, Woolf Cyril. Manufacture of *sym*-tetrafluoroacetone. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США 2917546, 15.12.59.—*Симм*-тетрафторацетон CHF_2COCHF_2 (I) получают действием H_2 в паровой фазе на *симм*-тетрафтордихлорацетон $CClF_2COCClF_2$ (II) с Pd/C или Pd/CaF_2 в качестве катализатора при 125—350° (150—250°) и давлении, обеспечивающем при установленном температурном режиме газообразное состояние II и I. Оптимальное соотношение реагентов соответствует 3—4,5 моля H_2 на 1 моль II. Время контакта снижается при повышении т-ры р-ции, увеличении кол-ва катализатора и содержания в нем Pd и равно 1—25 сек. (обычно 5—10 сек.). Для приготовления Pd/C-катализатора гранулы (8—14 меш) активированного угля, освобожденного от примеси SiO_2 предварительной обработкой HF (к-той), пропитывают р-ром $PdCl_2$ или другой растворимой в воде соли Pd, способной восстанавливаться H_2 до металлич. Pd, сушат при 120° и нагревают затем при 150—300° в токе H_2; готовый катализатор должен содержать 0,5—10 вес.% Pd (обычно 1—5 вес.%). Исходный II может быть получен р-цией гексахлорацетона с безводн. HF в присутствии SbF_5 при умеренном нагревании (пат. США 2741634 см. РЖХим, 1957, № 16, 55488). В Ni-трубку (внутренний диам. 25,4 *мм*) загружали 36 *г* гранулированного (~8 меш) активированного угля, содержавшего 2 вес.% Pd, размещая катализатор в трубке на протяжении 736,6 *мм* (до данного опыта взятый катализатор уже использовался в аналогичной операции в течение 10 час.). Через трубку при 154—168° пропускали 10 час. 590 *г* II (в виде пара) и 24,4 *г* H_2. Продукты р-ции конденсировали в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона. Перегонка конденсата дала ~170 *г* непрореагировавшего II, т. кип. 44—46°, ~170 *г* сырого I, т. кип. 57—60°, и 50 *г* фракции, т. кип. 60—116°, представлявшей собою преимущественно моногидрат I. Выход чистого I 41%, т. кип. 59° (после вторичной перегонки фракции с т. кип. 57—60°). Последующие операции с тем же катализатором показали, что степень конверсии и выход I остаются приблизительно на том же уровне. I обладает реакционноспособной CO-группой, реагирующей с водой и неорганич. и органич. основаниями, и может поэтому служить в качестве полупродукта для различных синтезов.

О. Черncов

9Л70. **Способ очистки уксусной кислоты перегонкой.** Ferdinand, Wimmer Josef Gerstner. Verfahren zur Reinigung von Essigsäure durch Destillation. [Wacker — Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1016252, 3.09.59.—Описан видоизмененный метод очистки CH_3COOH (I) перегонкой при нормальном давлении (см. пат. ФРГ 959183, РЖХим, 1958, № 12, 40578). Через колонку с дефлегматором, разделенную на 2 ч., перегоняют 1000 *л/час* сырой I, содержащей после укрепления в нижней части колонны 0,5% низкокипящих и 0,02% высококипящих фракций. Обогрев колонны и дроссель нижней ее части регулируют так, чтобы при 116° отгонялось 250 *л/час* I. Отгоняемая в верхнюю часть I застывает при 16,4° и 1 *л* ее в течение 3 мин. взаимодействует с 0,02 *г* $KMnO_4$. С верха колонны отгоняется при 94° 50 *л* чистой I (орошение 200 *л/час*), которую можно использовать для пищевых целей, приготовления лекарств и т. д. Из нижней части колонны отбирают 700 *л/час* I для технич. целей. А. Мышкин

9Л71. **Усовершенствование метода окисления и расщепления органических соединений с образованием кислотных продуктов.** Snyder Jordan Pressman. Improvements in or relating to method of oxidizing and cleaving organic compounds to form acidic products. Англ. пат. 813172, 13.05.59.—Смесь карбоновых к-т получают в три стадии: 1) окисление органич. соединений HNO_3 или окислами N при 30—250° (80—170°) с образованием N-содержащих в-в; 2) выделение и обработка полученных соединений избытком щелочи при 30—130° и 3) окисление производных щел. металлов (окислители: HNO_3, окислы N, H_2CrO_4, горячая H_2SO_4, щел. р-р $KMnO_4$ или HClO; возможно использование катализаторов: солей Mn, V, Cu или Co). Указанным методом можно окислять олефины и полиолефины, содержащие группу C=CH, алифатич. и циклоалифатич. спирты и кетоны, имеющие 2 атома H в α-положении, C_4 — C_{30}-алканы и циклоалканы, содержащие группу $C—CH_{2(3)}$, алкил- и циклоалкилароматич. углеводороды или алкилгетероциклич. соединения. Лучшим окисляющим агентом является 68%-ная HNO_3 при молярном отношении HNO_3 к окисляемому соединению от 1 : 1—100 : 1. Обсуждается механизм р-ции, которая идет через образование α-нитроспиртов или α-нитронитратов. 282 *г* технич. олеиновой к-ты постепенно прибавляют к 2000 *г* горячей 68%-ной HNO_3 при хорошем перемешивании, нагревают до 100° и выдерживают при этой т-ре всего 1 час, выделяются окислы N. Р-р упаривают в вакууме досуха, к остатку прибавляют 250 *мл* $CHCl_3$, образующиеся кристаллы отфильтро-

вывают и сушат, получая 50,6 *г* белой кристаллич. дикарбоновой к-ты (ДК). $CHCl_3$ отгоняют, к оставшемуся маслу прибавляют горячую щелочь (240 *г* NaOH в 500 *мл* воды), р-р нагревают, выдерживая 1 час при 80—85° и затем окисляют, постепенно при перемешивании прибавляя 2498 *г* горячей HNO_3. Р-р нагревают при 100° 1 час, верхний слой отделяют, избыток HNO_3 удаляют выпариванием досуха в вакууме. К остатку прибавляют 450 *мл* воды, получившиеся кристаллы отфильтровывают и сушат. После перекристаллизации из 200 *мл* $CHCl_3$ получено 55,6 *г* ДК. $CHCl_3$ отгоняют, оставшееся масло соединяют с верхним слоем продуктов вторичного окисления и перегонкой выделяют 82,2 *г* монокарбоновых к-т (МК) с короткой цепью (т. кип. 128—169°/32 *мм*) и 40 *г* МК с длинной цепью (т. кип. 190—252°/29 *мм*). Общий выход кислотных продуктов р-ции 228,4 *г* (122,2 *г* МК и 106,2 *г* ДК) или 80,9%; полученные продукты не окрашиваются при нагревании. Описано также окисление других органич. в-в: смеси линолевой и линоленовой, 9,10-диоксистеариновой, 12-оксистеариновой и стеариновой к-т, 2-кетокамфана, тетрадекана, парафинового воска, циклогексана, этилбензола, *n*-ксилола, β-пиколина. М. Куимова

9Л72. Способ производства метавинной кислоты с повышенным коэффициентом омыления и продукт, полученный этим способом. Procédé de fabrication d'acide métatartrique à indice de saponification élevé et produit obtenu par ce procédé [Soc. Civile Laffort Frères]. Франц. пат. 1203111, 15.01.60.—Метавинную к-ту (I) с повышенным коэф. омыления получают нагреванием в вакууме винной к-ты (II) в течение времени, достаточного для достижения максимума этерификации и получения I с коэф. омыления > 40%. 100 ч. II непрерывно откачивают при т-ре немного < 100° и давл. 55 *мм* рт. ст. в течение 30 мин. Давление падает до 25 *мм* рт. ст. Затем т-ру постепенно повышают до 160—170° и выдерживают 45 мин. Для расчета коэф. омыления применяют титрование 0,1 н. содой и 0,1 н. H_2SO_4. Найденный коэф. > 40%. I неопределенно долгое время препятствует выпадению осадков битартрата К и тартрата Са при хранении и транспортировке вин даже при низких т-рах. Р. Материкова

9Л73. Способ получения эфиров α,α,ω-трихлоркарбоновых кислот. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Белявский А. Б. Авт. св. СССР 126494, 1.03.60.—Эфиры α,α,ω-трихлоркарбоновых к-т получают нагреванием C_2H_4 и эфиров трихлоруксусной к-ты под давлением в присутствии $Fe(CO)_5$. В качающийся автоклав из нержавеющей стали загружают 125 *г* $Cl_3CCOOC_2H_5$, 0,5 *мл* $Fe(CO)_5$ и вводят C_2H_4 до давл. 70 *ат*. Р-ция протекает при 130—135°. Продукт р-ции дважды перегоняют и получают 34 *г* этилового эфира α,α,γ-трихлормасляной к-ты, т. кип. 86—87°/7,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,3068, d_4^{20} 1,4660, 42 *г* α,α,ω-этилового эфира трихлоргексиловой к-ты, т. кип. 94—96°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,2465, d_4^{20} 1,4720, и 6 *г* α,α,ω-этилового эфира трихлоркаприловой к-ты, т. кип. 111—113°/1*мм*, $n^{20}D$ 1,4720, d_4^{20} 1,1849. Т. К.

9Л74. Способ получения β-бром и β-йодпропионовых кислот. Грищук А. П., Баранов С. Н. Авт. св. СССР 127655, 12.04.60.—β-Бромпропионовую и β-йодпропионовую (I) к-ты, находящие широкое применение в органич. синтезе, получают р-цией $CH_2{=}CHCN$ (II) соответственно с HBr-кислотой или HJ-кислотой в водн. среде при т-ре кипения реакционной массы. К охлажд. смеси 70 *мл* воды, 90 *мл* конц. H_2SO_4 и 90 *г* KBr прибавляют 16,0 *г* II, кипятят 2 часа, охлаждают, извлекают закристаллизовавшуюся массу 480 *мл* CCl_4 (в 4—6 приемов), отгоняют р-ритель от высушенного экстракта и перегонкой остатка в вакууме выделяют 32 *г* (70%) β-бромпропионовой к-ты, т. кип. 119—120°/18 *мм*, т. пл. 63°. Р-р 53 *г* II в 512 *г* технич. (не менее как 45%-ной) HJ-кислоты, обесцвеченной предварительно кипячением с красным фосфором (2 *г* Р на 100 *г* HJ-кислоты), кипятят ~4 час., дают охладиться, выделившиеся кристаллы I отфильтровывают, фильтрат упаривают при 100—130° до начала кристаллизации, выделенную вторую порцию I отделяют и перекристаллизовывают обе порции I из миним. кол-ва воды (с добавкой для осветления угля и нескольких кристаллов $Na_2S_2O_3$), получают 143—144 *г* (68—72%) **I**, т. пл. 81°. О. Черницов

9Л75. Способ получения гексафторизомасляной кислоты. Кнунянц И. Л., Чебурков Ю. А., Красуская М. П. Авт. св. СССР 129653, 1.07.60.—Гексафторизомасляную к-ту (I) получают р-цией перфторизобутилена (II) с водой при 0° в гомогенизирующем инертном органич. р-рителе. Через смесь 40 *мл* ацетона и 20 *мл* воды пропускают в течение 30 мин. 106 *г* **II** при охлаждении льдом и перемешивании и оставляют на ~12 час. Смесь нагревают до кипения и отгоняют 66 *г* непрореагировавшего **II**, сушат $CaCl_2$, р-ритель отгоняют и получают 37 *г* **I**, выход 95%, т. кип. 126—128°/784 *мм*, т. пл. 51—52°, мол. в. 196. Получен анилид **I**, т. пл. 166—167°. Процент превращения II в I можно увеличить, взяв более разбавленный ацетоном раствор. Т. К.

9Л76. Способ получения глюкуронолактона из полиуронидов. Накадзима Ясуо. [Тюгай сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3309, 4.05.59.—Глюкуронолактон (I) получают обработкой ацетилирующим реагентом полиуронидов, напр. окисленной целлюлозы или окисленного крахмала, и последующим гидролизом минер. к-той при обычном или повышенном давлении. 20 *г* окисленной смесью HNO_3 и $NaNO_2$ целлюлозы (содержание карбоксильных групп 22,5%), 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 60 *мл* лед. CH_3COOH и 8 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 25 час. при 35—40°, полученный р-р выливают в 2 *л* воды, продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат, получают 167 *г* ацетилированной окисленной целлюлозы, т. пл. 160—163° (разл.). 10 *г* этой целлюлозы кипятят 5 час. в 70 *мл* 2 н. H_2SO_4, охлаждают, прибавляют 15 *г* $BaCO_3$, отфильтровывают $BaSO_4$, для удаления ионов Ва обрабатывают амберлитом IR-120 (Н+-форма), р-р упаривают в вакууме до сиропообразного состояния, прибавляют лед. CH_3COOH, вновь упаривают в вакууме, оставляют при 0°, отфильтровывают и промывают небольшим кол-вом CH_3OH, получают 1,1 *г* **I**, т. пл. 167—168°. С. Петрова

9Л77. Способ получения производных акриловой кислоты. Lautenschlager Hans, Friederich Herbert. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureverbindungen. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1058048, 12.11.59.—Производные акриловой к-ты (I) получают р-цией производных ацетилена с соединениями, имеющими подвижный атом Н (насыщенные и ненасыщенные алифатич. и алициклич. одно- и многоатомные спирты, амины, вода, фенолы, меркаптаны, к-ты), и СО в присутствии $Ni(CO)_6$ и к-т (HCl, CH_3COOH и др.) при 75° и атмосферном или повышенном давлении ($\leqslant$10 *ат*). Во избежание полимеризации продукта р-ции применяют стабилизаторы. 1380 *г* *н*-C_4H_9OH и 45 ч. $Ni(CO)_6$ помещают в реактор, который продувают смесью $CO + C_2H_2$ (1 : 1) и нагревают при перемешивании до 85°, после чего вводят 40 объемн. ч. $CO + C_2H_4$ и 3 объемн. ч. HCl в 1 час. Через 5 мин. смесь окрашивается в темно-коричневый цвет и т-ра поднимается до 90°. Через некоторое время в реактор пропускают еще 70 объемн. ч. $CO + C_2H_2$ и 5 объемн. ч. HCl в 1 час, добавляют смесь 120 ч. $Ni(CO)_6$ и 180 ч. *н*-C_4H_9OH в течение 5 час. Осадок отфильтровывают и перегонкой фильтрата получают 1912 ч. 46,8%-ного р-ра *н*-бутилового эфира I в *н*-C_4H_9OH, выход 89,5%, считая на C_2H_2. Е. Разводовский

9Л78. Новый способ получения смешанных эфиров щавелевой кислоты. Nouveau procédé de fabrication des esters mixtes oxaliques. [Recherches & Documentation Chimiques (REDCHIM) (Soc. civile)]. Франц. пат. 1221830, 3.06.60.—Эфиры общей ф-лы ROOCCOOR′ (I),

где R и R′ — различные алкилы и арилы, получают нагреванием R′OH и $ROCX_2COOR$, где X = Cl, Br, в присутствии катализаторов, напр. колл. Pd, Pt и Ru. 265 *г* $C_2H_5OCCl_2COOC_2H_5$ натревают с 130 *г* первичного *н*-$C_6H_{13}OH$ и 0,05 *г* Pd при т-ре 100°. Продукт промывают водой, сушат, перегоняют в вакууме. Выделяют 173 *г* *н*-$C_6H_{13}OOCCOOC_2H_5$. Аналогично получают **I**, где R = C_2H_5, R′ — циклогексил, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, β-$C_{10}H_7$; R = C_4H_9, R′ = β-$C_{10}H_7$. Н. Кульбовская

9Л79. **Способ получения эфиров α,β-ненасыщенных карбоновых кислот.** Isler Otto, Rüegg Rudolf. Verfahren zur Herstellung von α,β-ungesättigten Carbonsäureestern. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 324187, 31.10.57.—Проводят р-цию между β-галоидвиниловым эфиром и амидом щел. металла в жидком NH_3, продукт р-ции конденсируют (не выделяя из NH_3) с альдегидом или кетоном, гидролизуют в присутствии NH_4-соли, после удаления NH_3 обрабатывают в среде инертного р-рителя минер. к-той и образующийся в результате перегруппировки эфир α,β-ненасыщ. к-ты омыляют. Р-цию с амидом проводят в открытом реакторе при т-ре кипения NH_3 или в автоклаве при ~20°. В 500 *мл* сухого жидкого NH_3 вводят 100 *мг* $Fe(NO_3)_3$ и 300 *мг* Na, в р-р продувают (1 мин.) сухой воздух, добавляют кусочками 13,8 *г* Na, дожидаясь после каждой добавки исчезновения синей окраски, добавляют при энергичном перемешивании 37,5 *г* β-хлорвинилэтилового эфира и через 10 мин. 31 *г* 6-метилгептен-5-она-2 (I). Реакционную смесь перемешивают 40 час., медленно добавляют 45 *г* NH_4Cl, удаляют NH_3, добавляют 800 *мл* петр. эфира, фильтруют, фильтрат сушат над Na_2SO_4, выпаривают р-ритель и остаток перегоняют. Получают 26 *г* 1-этокси-3-окси-3,7-диметилоктен-6-ина-1, т. кип. ~80°/0,05 *мм*, и 10 *г* непрореагировавшего **I**. Продукт р-ции растворяют в 300 *мл* эфира, обрабатывают 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 (16 час.) при ~20°, разбавляют водой, эфирный слой отделяют, промывают водой, сушат над Na_2SO_4 и после р-рителя получают 21 *г* этилового эфира 3,7-диметилоктадиен-2,6-овой-1 к-ты (II к-та), который кипятят 2 часа с 350 *мл* CH_3OH, 35 *мл* воды и 12,5 *г* NaOH, разбавляют 1 *л* воды, промывают эфиром, водн. р-р подкисляют разб. H_2SO_4, экстрагируют эфиром и получают 16 *г* **II**, т. кип. 90°/0,03 *мм*, $n^{23}D$ 1,4769, выход 57% (теор.) в расчете на прореагировавший I. Описано получение 6-(2′,6′,6′-триметилциклогексен - 1′-ил) - 4-метилгексадиен-(2,4)-овой-1 к-ты, λ(макс.) (в сп.) 255 *мμ* (E_1^1 617), метиловый эфир, т. кип. 116°/0,07 *мм*, $n^{21}D$ 1,5242, λ(макс.) (в сп.) 268 *мμ* (E_1^1 608). Полученные α,β-ненасыщ. к-ты являются промежуточными продуктами в синтезе каротина и его производных. Я. Кантор

9Л80. **Получение моноэфиров.** Smith Malcolm Kent. Production of mono-esters. [The Baker Castor Oil Co.]. Пат. США 2902500, 1.09.59.—Моноэфиры (МЭ) жирных оксикислот, содержащих 11—22 атома С в молекуле, и многоатомных спиртов (МС), содержащих ⩽1 первичной и ⩾1 вторичной OH-группы в молекуле, получают действием МС на природные или синтетич. триглицериды оксикислот (ТГ). ТГ должен содержать <0,8% (<0,1) свободной к-ты. Р-цию проводят при 20—50° в присутствии катализатора (гидроокиси или алкоголяты щел. металлов), преимущественно в безводн. условиях. Молярное соотношение МС : ТГ = 4,5—9 : 1. Расход катализатора 0,01—1,0% от веса ТГ. Время р-ции 30—90 мин. По окончании переэтерификации реакционную смесь нейтрализуют H_3PO_3 или H_3BO_3 (до слабокислой р-ции), промывают большим кол-вом воды и высушивают. Смесь (в вес. ч.) 300 касторового масла (I), 225 пропандиола-1,2 (II) и 0,9 NaOH нагревают 1 час при 25—30°, выдерживают ~12 час. при ~20°, промывают водой (для ускорения расслоения эмульсии первую промывку производят соленой водой) и высушивают. Получают 2-оксипропилрицинолеат (III), $n^{25}D$ 1,4701, d_{25}^{25} 0,957, конверсия I в II ~100%. Описано получение III в иных условиях. Действием на I бутандиола-1,3 (IV) получают 3-оксибутилрицинолеат, $n^{25}D$ 1,4692, d_{25}^{25} 0,960. Аналогично получают МЭ из ТГ диоксиолеиновой к-ты и 2-этил-1,3-гександиола, ТГ амбреттолевой к-ты и рамнита, частично гидрогенизированного I и IV, частично гидроксилированного соевого масла и IV, ТГ гидроксилированной ундециленовой к-ты и II, гидроксилированного рапсового масла и II, гидроксилированного сельдяного жира и II. Описано ацетилирование МЭ. МЭ являются хорошими пластификаторами для натуральных и синтетич. каучуков и смол. Н. Майер

9Л81. **Способ получения ацетата одновалентной меди.** Arient Josef, Dvořák Jan. Způsob přípravy normálního octanu mědnatého. Чехосл. пат. 88229, 15.01.59.—Аналитической чистоты CH_3COOCu получают осаждением из 55—56%-ного р-ра Cu_2SO_4 56—58%-ным р-ром CH_3COONH_4 (I) при 60—70°. 500 *г* Cu_2SO_4 при кипячении растворяют в 400 *мл* воды. Горячий р-р фильтруют, фильтр промывают 50 *мл* воды и полученный фильтрат при 80—90° приливают к р-ру 385 *г* **I**, полученному из 289 *мл* 98,5%-ной CH_3COOH и 431 *мл* 21,5%-ного р-ра NH_3. Т-ра р-ра I 40°. Смесь при перемешивании охлаждают до 20°, осадок отфильтровывают, отсасывают, промывают 250 *мл* воды, сушат при 60° и получают 310 *г* CH_3COOCu. А. Мышкин

9Л82. **Способ получения солей трихлоруксусной кислоты.** Peto Fernand, Girard Marc-Louis-Joseph. Procédé de préparation de sels de l'acide trichloracétique. [Nobel — Bozel]. Франц. пат. 1215896, 21.04.60.—Порошкообразные соли CCl_3COOH (I), в частности CCl_3COONa (II), получают нейтр-цией при 60° водн. I (6—12 *кг* воды на 100 *кг* I) стехиометрич. кол-вом безводн. NaOH или Na_2CO_3. Смесь 50 *кг* в 1 час 97%-ной I и 3,5 *л* в 1 час воды при 25—30° (50°) со скоростью 31 *л* в 1 час и 16,5 *кг* в 1 час безводн. Na_2CO_3 подают в смеситель, полученную пасту (pH 6—8) направляют в дробилку, на выходе которой автоматически измеряют pH и в зависимости от этого реле дозирует подачу безводн. II в следующий смеситель, откуда сырой порошок II (<7% воды) через дозатор подают в сушилку, где сушат при 60° и 600—700 *мм*. Получают 113—114 *кг* в 1 час 94%-ного **II**, половину которого направляют в первый и второй смесители. Н. Кульбовская

9Л83. **Новый способ получения производных хлоругольной кислоты.** Nouveau procédé de préparation de dérivés de l'acide chloroformique. [Pierre Latour]. Франц. пат. 1217012, 29.04.60.—Газообразную смесь 1 моля $COCl_2$, CO_2 и ⩾1 моля *трет*-C_4H_9OH, нагретых до 75°, подают в реакционную трубку, 1-я зона которой, заполненная контактной массой, охлаждается снаружи водой, 2-я зона нагревается до 35°, 3-я — до 65°. Время контакта 3 сек. В конденсаторе от продуктов р-ции отделяют HCl и CO_2, в приемнике собирают *трет*-C_4H_9-OOCCl и перегоняют в вакууме, выход 95%. Н. Кульбовская

9Л84. **Получение дигидразона диформилгидразина.** Grundmann Christoph J., Kreutzberger Alfred. Process. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2872485, 3.02.59.—1,3,5-триазин (получен р-цией HCl с HCN и обработкой продукта р-ции дегидрогалоидирующим агентом, напр. хинолином) смешивают с безводн. NH_2NH_2 при 0—40° в инертном р-рителе (CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH, *трет*-C_4H_9OH, эфир, тетрагидрофуран, диоксан) и в атмосфере, свободной от окислителей, желательно в темноте. Р-ция идет по ур-нию: $2C_3H_3N_3 + 9NH_2NH_2 \rightarrow 3H_2NN{=}CHNHNHCH{=}NNH_2 + 6NH_3$. К охлаждаемому льдом р-ру 3 *г* 1,3,5-триазина в 25 *мл* безводн. эфира прибавляют по каплям 5,3 *г* безводн. NH_2NH_2. Выделяется NH_3 и выпадает белый осадок. Смесь оставляют на 12 час. при ~20°, осадок отсасывают, промывают 10 *мл* холодного эфира

к высушивают над P_2O_5. Получают 5,3 *г* (79%) дигидразона диформилгидразина (I), т. пл. 117—118°, который очищают экстрагированием (30 мин.) с 5 *мл* холодного абс. спирта и последующим быстрым фильтрованием в атмосфере N_2. Очищ. продукт имеет т. пл. 122—123° (разл.). В отсутствие р-рителя выход I составляет 62,4%, в присутствии диоксана — 68%, тетрагидрофурана — 71%. I пригоден как промежуточное в-во для синтеза 1,2,4-триазола и амино-1,2,4-триазола, последний является гербицидом. Б. Фабричный

9Л85. Получение эфиров *транс*-N-карбамиламовых кислот. Stiteler Charles H. Making trans N-carbamylamic esters. [United States Rubber Co.]. Пат. США 2860157, 11.11.58.—Эфиры *транс*-N-карбамилполуамидных ненасыщ. к-т и первичных и вторичных спиртов получают изомеризацией соответствующих *цис*-эфиров в присутствии воды и третичного амина при pH < 10 или непосредственно из N-карбамилимидов и спиртов. 51,6 ч. метилового эфира малеуровой к-ты (I к-та), 23,7 ч. пиридина (II) и 180 ч. воды перемешивают 20 мин. при ~20°, фильтруют, промывают водой, эфиром, сушат на воздухе и получают метиловый эфир N-карбамилфумарамовой к-ты (III), выход 87%, т. пл. 230—232° (при 50° выход III 88%). 14 ч. N-карбамилмалеинимида, 80 ч. CH_3OH, 100 ч. воды и 7,9 ч. II оставляют на 24 часа при ~20°, фильтруют, промывают, сушат и получают III с выходом 76%. 8,6 ч. I, 6 ч. диметиланилина, 41 ч. воды и 32,5 ч. CH_3OH оставляют на несколько часов и получают 72% III. 21,4 *г* бутилмалеурата, 7,9 ч. II и 100 ч. воды оставляют на ~16 час. при ~20° и получают бутиловый эфир I, выход 82%, т. пл. 170—172°. Аналогично из 20,2 ч. 2-оксиэтилмалеурата, 7,9 ч. II и 100 ч. воды получают 2-оксиэтиловый эфир I, выход 80%, т. пл. 184—186°. И. Берлин

9Л86. Способ удаления примесей из водорастворимых акриламидов. Sheare Newton H., Jr, Coover Harry W., Jr. Process for the removal of impurities from water-soluble acrylamides. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2865960, 23.12.59.—Для отделения примесей (в основном органич. и неорганич. к-т, оснований и их солей) от водорастворимых акриламидов (I) состава $CH_2{=}C(R)CON(R')_2$ (где $R = CH_3$ или H, $R' = H$ или низший алкильный радикал) р-р I обрабатывают сначала катионообменной смолой в кислой форме при т-ре < 90°, отделяют р-р I от смолы, обрабатывают его при т-ре < 55° анионообменной смолой в щел. форме и затем вновь отделяют р-р от смолы. Напр., 200 *г* сырого N-метилметакриламида (I') растворяют в 200 *г* дистил. воды и р-р пропускают в течение 25 мин. через 60 *г* амберлита IR-120, затем через колонку пропускают 25 *мл* воды и собирают ее в том же приемнике, где находится р-р II. Полученный кислый р-р пропускают в течение 40 мин. через 60 *г* регенерированного амберлита IRA-400 (получаемого обработкой сополимера полистирола и дивинилбензола хлорметиловым эфиром в присутствии агента набухания с последующей обработкой продукта третичным амином) и промывают 25 *мл* воды. Получаемый слабощел. р-р II вновь пропускают через колонку с амберлитом IR-120, промывают 25 *мл* воды, получают 455,4 *г* нейтр. р-ра II. Содержание II в р-ре составляет 38,7 вес.% (выход 88%). Д. Брондз

9Л87. Синтез акрилонитрила. Burrus Harry O., Sheard John L., Vines Sterling N. Acrylonitrile synthesis. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2920098, 5.01.60.—Акрилонитрил (I) получают р-цией HCN и C_2H_2 при молярном соотношении 1 : 2—15 в жидкой фазе в присутствии катализатора (КТ)— безводн. р-ра $CuCl_2$ в органич. нитриле (ароматич. или алифатич.), кипящем > 100° и 0,01% сухого HCl (газа) по отношению к весу HCN. Безводн. р-р 400 *г* $CuCl_2$ в 400 *мл* фенилацетонитрила (II) нагревают в течение 4 час. до 150° и при перемешивании пропускают смесь HCN и C_2H_2 (1 : 6) и HCl (газа) (1—5%) с объемной скоростью 90 в 1 час на 1 объем КТ. В р-цию входит 30 *г* HCN. I выделяют дистилляцией, а непрореагировавшие HCN, C_2H_2 и II возвращают в систему. Выход I 54%, конверсия HCN 40%. Приведены примеры с использованием данного КТ, но без добавления HCl. Показано, что в этом случае КТ теряет свою активность через 30 час. Приведена таблица зависимости выхода I от продолжительности р-ции, мол. соотношения и скорости подачи исходных продуктов при использовании р-ра $CuCl_2$ в бензонитриле с добавлением HCl-газа. В. Простякова

9Л88. Способ получения смесей нитрилов ω-галоидкарбоновых кислот. Schulz Hermann, Huemer Hans. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus ω-Halogencarbonsäurenitrilen. [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 972796, 24.09.59.—Смеси нитрилов ω-галоидкарбоновых к-т общей ф-лы XR_nCN (I), где X = Cl или Br, а R — алкиленовый остаток, получают теломеризацией олефинов R с галоидцианами XCN в присутствии катализаторов, способных генерировать свободные радикалы (алифатич. азосоединения или редокс-системы, состоящие из перекисей и аминов, преимущественно третичных, иногда с добавками производных сульфиновых к-т и соединений металлов Cu, Mn, Co, Pt). Р-цию проводят периодич. способом, в присутствии или в отсутствие р-рителя при 90—100°, давл. 300—500 *ат* (до начала нагревания давл. 80—100 *ат*) и времени р-ции 1—2 часа или непрерывно, в отсутствие р-рителя при 150—180° и давл. 100—150 *ат*. Величина *n* в I зависит от кол-ва катализатора, соотношения реагентов и т-ры р-ции. Стальной автоклав емк. 1 *л*, содержащий 250 *мл* жидкого ClCN, 200 *мл* толуола и 10,5 *г* азоизобутиронитрила (II), заполняют N_2, затем вводят C_2H_4 до давл. 90 *ат*, повышают в течение 1 часа т-ру до 100—110° и выдерживают при этой т-ре еще 1 час (давление достигает 500 *ат*). Получают смесь I, X = Cl, $R = CH_2CH_2$, *n* = 1—5 (Ia), перегоняющуюся при 61—207°/3 *мм*. При применении 90 *мл* ClCN, 3,8 *г* II, начальном давлении C_2H_4 100 *ат* и т-ре р-ции 120° получают смесь Ia с *n* = = 1—7, перегоняющуюся при 55—231°/2 *мм*. Аналогично из ClCN, изобутилена и II получают смесь I, X = = Cl, $R = C_4H_8$, *n* = 5,5. Описано получение Ia непрерывным способом. Смеси I могут быть разделены перегонкой. I являются сырьем для получения искусств. волокон. Н. Майер

9Л89. Способ получения хлоргидратов оксиалкилиминоэфиров цианвалериановой кислоты. Зильберман Е. Н., Куликова А. Е. Авт. св. СССР 125553, 8.01.60.—Хлоргидраты оксиалкилиминоэфиров δ-цианвалериановой к-ты получают при действии 2 *экв* HCl, а затем после некоторой выдержки при 0—5° 1 *экв* гликоля на 1 *экв* адипонитрила (I). В р-р 10,8 *г* (0,1 моля) I и 50 *мл* бензола при 0—5° вводят 7,5 *г* (0,2 моля) HCl, выдерживают 4 часа и при 0—5° и сильном перемешивании добавляют 9 *г* (0,1 моля) бутандиола-1,4, перемешивают еще 3—4 часа и через 16—20 час. бензольный слой декантируют, остаток растворяют в 30 *мл* теплой воды, через 2—3 часа отделяют верхний масляный слой, водн. слой экстрагируют этилацетатом, экстракт соединяют с масляным слоем, сушат Na_2SO_4, отгоняют р-ритель, получают 16 *г* (80%) густой желтой жидкости, обрабатывают ее активным углем и получают очищ. 4-оксибутиловый эфир δ-цианвалериановой к-ты, $n^{20}D$ 1,4588, d_4^{20} 1,0790. Л. Волкова

9Л90. Электролитический метод получения дихлорформоксима. Madaus John H., Urbach Herman B. Electrolytic production of dichloroformoxime. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2918418, 22.12.59.—Дихлорформоксим (I) получают электролизом смеси, содержащей 10—60 вес.% хлорпикрина (II), 5—35 вес.% H_2SO_4 и 25—65 вес.% CH_3OH, C_2H_5OH или их смеси, непрерывным способом в ячейке, разделенной диафрагмой на две равные по объему части для като-

лита и анолита, при т-ре от —5 до 25°, напряжении 10—30 *в* и плотности тока 100 *ма/см*². В качестве материала для электродов могут служить платина, латунь, олово, медь, их сплавы и другие металлы, материалом для диафрагмы ячейки является катионообменная смола, приготовленная из высокосульфированного сополимера стирола и дивинилбензола, с полистиролом в качестве связующего. Электролит, поступающий непрерывно в катодное пространство, где II электролитически восстанавливается в I, вытесняет образовавшуюся смесь I с р-рителем ($CH_3OH + H_2SO_4$) и неизмененным II, которая поступает на стадию первой экстракции, где в аппарате колонного типа эта смесь экстрагируется при 20—50° II, насыщенным H_2SO_4 и CH_3OH, и разделяется на два несмешивающихся слоя: слой электролита, из которого извлекают образовавшийся I, возвращаемый в электролитич. ячейку, и слой II с извлеченным I. Последний слой передается далее на колонну второй экстракции, где обрабатывается водой и разделяется на II, используемый в следующих операциях извлечения, и водн. р-р I, из которого I извлекается каким-либо простым ди-C_2-C_4-эфиром, напр. диэтиловым или диизопропиловым (стадия 3-ей экстракции), и после отгонки р-рителя, возвращаемого обратно в произ-во, выделяется в чистом виде. Даны общая технологич. схема процесса получения I и ее описание. При кипячении водн. р-ра I в течение 2—3 час. при 53—54°/25 *мм* I превращается с хорошим выходом в $NH_2OH \cdot HCl$. Кроме того, I может быть использован как отравляющее в-во и как полупродукт для синтеза различных органич. в-в.
О. Чернцов

9Л91. Метод получения мелкокристаллического безводного цианида никеля (II). Schloeder Hans. Verfahren zur Herstellung von feinkristallinem, Wasserfreiem Nickel (II)-cyanid. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1062688, 14.01.60.—Цианид никеля (2+) (I) с размером ячеек кристаллич. решетки 0,1—1 μ и получают р-цией $NiCO_3$, $Ni(OH)_2$ или смеси этих соединений с безводн. HCN при интенсивном перемешивании и 40°. В закрытую вакуумную склянку помещают 1500 вес. ч. $NiCO_3$ (48% Ni), при энергичном перемешивании добавляют 1000 вес. ч. HCN в течение 3—4 час. через вентиль, находящийся в крышке склянки, охлаждаемой ледяной водой (т-ра реакционной смеси 25—30°), и оставляют при этой т-ре на 6 час., затем выдерживают 3—5 час. при 20° и нагревают 10—15 час. при 150—180° и давл. 5—10 *мл*, получают 1334 вес. ч. I, выход 98%, размер ячейки 0,5 μ. I является катализатором полимеризации ацетилена в циклооктатетраен.
Е. Р.

9Л92. Синтез мочевины. Dewling William L. E., Grossmann Samuel W. Process for synthesis of urea. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США 2848493, 19.08.58.—Предложен процесс получения мочевины (I) из NH_3 и CO_2 в присутствии воды, позволяющий возвращать снова в р-цию непрореагировавшие в-ва. Исходные в-ва вводят в реактор (170—195°, 140—224 *ат*) в таком молярном отношении, чтобы продукт р-ции (ПР) содержал (в молях) >3—9 (5—9) NH_3 и >0,5 (2—4) воды на 1 CO_2. ПР нагревают в пленочном испарителе высокого давления (ИВД) под давл. 10,5—29,75 (17,25—22,75) *ат*, ⩾90% (∼95%) NH_3 и CO_2 испаряются при 120—225° (160—170°) вместе с водой в молярном отношении 3—9 : 0,5—4 : 1 (4—7 : 1,5—2,5 : 1), при т-ре >30—115° (65—85°) образуется жидкий конденсат (ЖК), вновь рециркулируемый. Оставшийся в ИВД водн. плав I с 5—10% непрореагировавших в-в нагревают в пленочном испарителе низкого давления при 170—200°/1,75—4,9 *ат*, NH_3, CO_2 и часть воды испаряются и при ∼35° образуют ЖК, присоединяемый к ЖК смеси из ИВД. Введением NH_3, CO_2 и воды в молярном отношении ∼4 : 1 : 1 в автоклав (А) при 190° и 220,5 *ат* получают I с выходом 45% и (в молях) 5,6 NH_3, 2,6 воды на 1 CO_2. Из ПР в ИВД (217° и 20,3 *ат*) выделяют смесь ∼96% непрореагировавшего NH_3 и ∼97% непрореагировавшей CO_2 в газо-паровой фазе (167°) при молярном отношении NH_3 : вода : CO_2 = = 5,6 : 1,8 : 1, эту смесь охлаждают до 65° и образовавшийся ЖК из сборника с т-рой ∼65° (на 10° выше т-ры кристаллообразования, ∼57°) возвращают после нагрева до 130° в А, куда подают свежие NH_3 и CO_2 в кол-вах, необходимых для получения исходной смеси вышеуказанного состава. Приведены технологич. схема процесса и ряд примеров с другими молярными составами исходной смеси и ПР в указанных выше пределах.
Я. Кантор

9Л93. Органические тиосульфенаты и способ их приготовления. Louthan Rector P. Organic thiosulfenates and method of preparation. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2913475, 17.11.59.—Органические тиосульфенаты общей ф-лы RSSOR′ (I), где R и R′ — алкил-, арил-, аралкил-, алкарил- или циклоалкилрадикалы, содержащие 1—20 атомов C (R = CH_3, R′ = *трет*-C_4H_9 Ia), получают действием алкоголята общей ф-лы $M(OR')_n$ (II), где M — щел. или щел.-зем. металл валентности *n*, на в-ва общей ф-лы RSX (III), где X = Cl или Br. Р-цию проводят в среде органич. р-рителя (алканы C_4 — C_7, C_6H_6, толуол, CCl_4, $CHCl_3$) при 0—150°; на 1 *г-экв* II используют 1—2 моля III; процесс можно проводить периодич. или непрерывным способом. По окончании р-ции смесь промывают водой, отгоняют р-ритель и очищают I перегонкой, кристаллизацией и т. п. III получают действием X_2 на р-р R_2S_2 в избытке органич. р-рителя при 10—65°. К р-ру 4 молей III, полученному действием 142 *г* Cl_2 на 391 *г* (*трет*-$C_4H_9)_2S_2$, в 3000 *мл* *н*-C_5H_{12} приливают в течение 5 мин. при 36° р-р 4 молей II (92 *г* Na, 750 *мл* асб. CH_3OH). Смесь промывают 500 *мл* воды, водн. слой экстрагируют 500 *мл* C_5H_{12}. Из органич. р-ра перегонкой получают 186,2 *г* фракции с т. кип. 60,5—62°/25 *мм*. Повторная перегонка этой фракции дает продукт, которому по данным анализа и ИК-спектру приписана ф-ла Ia, т. кип. 60°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4822, мол. в. 152,1. Описано получение Ia при других соотношениях реагентов. Ia — чрезвычайно сильный лакриматор и в смеси с CF_2Cl_2 и $CFCl_3$ может применяться для наполнения слезоточивых бомб. Вообще I могут применяться как ингредиенты резиновых смесей, а также как лакриматоры (в смеси с другими в-вами) и одоранты для бытового газа.
Н. Майер

9Л94. Способ получения индивидуальных хлоргидратов аминоалкансульфохлоридов. Feichtinger Hans, Puschhof Siegfried. Verfahren zur Herstellung von einheitlichen Aminoalkansulfochloridhydrochloriden. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1038054, 19.02.59.—Соединения ф-лы $HCl \cdot RNHR'SO_2Cl$ (I) получают действием HCl (газа) при ∼20° на пятичленные сультамы $R'SO_2NR$ (циклические), где R′ — алкилен, содержащий 3 атома C между N- и S-атомами, R = H или углеводородный остаток. В р-р 0,5 моля 1,3-пропансультама в 700 *мл* C_6H_6 при перемешивании и 25° (охлаждение) пропускали за 30 мин. 25 *мл* сухого HCl (газа). Получали I, R = H, R′ = $(CH_2)_3$, выход 96%, т. пл. 140—141°. Аналогично получают (даны в ф-ле I R и R′, выход в %, т. пл. в °C): H, $CH_2CH_2CH(CH_3)$, 95, 125—127; H, $CH_2CH(CH_3)CH_2$, 92, 134—136; CH_3, $CH_2CH_2CH(CH_3)$, 87, 101—103; $C_6H_5CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)$, 88, 122—124.
М. Алексеева

9Л95. Способ получения дитиооксамида из дициана и сероводорода. Krajča Jaromil. Způsob výroby rubeanvodíku (dithioozamidu $(CSNH_2)_2$) z dikyanu a sirovodíku. Чехосл. пат. 92095, 15.10.59.—Амид дитиощавелевой к-ты $(CSNH_2)$ (I) получают из $(CN)_2$ и H_2S с использованием абсорбирующего каталитич. р-ра, являющегося одновременно сырьем для р-ции и позволяющего легко отделять образующийся I. $(CN)_2$ и H_2S из генераторов, где они образуются за счет

р-ции $CuSO_4$ + KCN(NaCN) и FeS + HCl, поступают в смесительный вентиль и оттуда в батарею абсорберов, заполненных р-ром состава: 1 *кг* $CaCl_2$, 10 *кг* $Ca(OH)_2$ и 50 *кг* мягкой воды. Давление в абсорберах 0,3—0,5 *ати*. На 1 *кг* полученного I расходуют 2 *кг* $CaCl_2$, 20 *кг* $Ca(OH)_2$, 140 *л* $(CN)_2$ и 500 *л* H_2S (при нормальных условиях). В случае загрязнения I парацианом I растворяют в избытке р-ра $Ca(OH)_2$ на холоду, р-р фильтруют, разлагают 10%-ной HCl и выделившийся I промывают HCl и дистил. водой. Приведена схема батарейной установки. А. Мышкин

9Л96. Способ получения S-(2-цианэтил)-изотиоурониевых производных. Štépánek Josef, Černá Věra. Způsob výroby derivátů S-(2-kyanethyl)-isothiuroniových. Чехосл. пат. 89494, 15.04.59.—Галоидные соли S-(2-цианэтил)-изотиоурония (I) получают цианэтилированием NH_2CSNH_2 или ее производных $CH_2{=}CHCN$ при 15—110° в присутствии галоидоводородных к-т в полярных р-рителях. 25 ч. $CH_2{=}CHCN$ и 40 ч. NH_2CSNH_2 добавляют к 200 объемн. ч. спирта, приливают 65 объемн. ч. ~35%-ной HCl, кипятят смесь 20—30 мин., охлаждают и отделяют мелкие бесцветные иглы I (хлорид), т. пл. 165,5—166° (после перекристаллизации), выход 60—90% (в зависимости от чистоты). Аналогично, добавляя *изо*-C_3H_7OH и 49%-ную HBr, получают I (бромид), т. пл. 177°, выход 60—80%. Добавляя CH_3OH и 56%-ную HJ, получают I (йодид), т. пл. 131—132°, выход ~60%. А. Мышкин

9Л97. Получение солей кислых алкилсульфатов. Harrington Robert C., Jr. Manufacture of salts of alkyl acid sulfates in one step. [Eastman Kadak Co.]. Пат. США 2849450, 26.08.58.—Описан улучшенный способ получения замещ. аммонийных солей сульфированных спиртов, применяемых в качестве поверхностноактивных в-в, детергентов, смачивающих и т. д. 1 моль $H_2NC(CH_3)_2CH_2OH$ смешивают с 1 молем олеилового спирта, прибавляют 1 моль конц. H_2SO_4, т-ру поднимают до 110°, слегка охлаждают, выдерживают 4 часа при 100° и получают N-(1,1-диметил-2-оксиэтил)-аммонийолеилсульфат(эмульгатор). Аналогично получены следующие олеилсульфаты: N-(1-этил-2-оксиэтил), N-[1,1-*бис*(оксиметил)пропил], N-фенил-N-(2-оксиэтил), следующие аммонийлаурилсульфаты: (1,1-диметил-2-оксиэтил), *бис*-(2-оксиэтил), (2-оксиэтил)-диметил и (1-окси-2-бутил), олеилсульфаты морфолиния, пиридиния и пирролидиния, лаурилсульфаты морфолиния, пиридиния и N-метилморфолиния. В варианте метода амины смешивают с сульфирующим агентом до обработки спиртом. И. Берлин

9Л98. Способ получения моноизобутилборгидридов натрия и лития. Захаркин Л. И. Авт. св. СССР 125548, 15.01.60.—Соединения ф-лы $MeBH_3[(CH_2CH(CH_3)CH_3]$ (I), где Me = Na, Li, получают р-цией $[CH_3CH(CH_3)CH_2]_3B$ (II) с MeH при повышенной т-ре с одновременной отгонкой выделяющегося $CH_3C(CH_3){=}CH_2$ (III). 60 *г* II и 8 *г* тонкоизмельченного NaH кипятят 3 часа, одновременно конденсируя в ловушке выделяющийся III. При нагревании реакционная масса постепенно затвердевает, из нее отгоняют в вакууме не вступивший в р-цию II, остаток растворяют в эфире и отфильтровывают от нерастворившихся частиц, после чего отгоняют эфир, получают 26 *г* (84%) I (Me = Na). Т. Кострома

9Л99. Синтез алкоголятов. Esmay Donald L., Johnson Carl E. Alkoxide synthesis. [Standard Oil Co]. Пат. США 2873290, 10.02.59.—Алюмо- или бороалкоголяты щел. металлов общей ф-лы $MX(OCH_2CHRR')_m(CH_2CHRR')_n$ (I), где M — щел. металл, X = Al или B, R и R' — H, алкил, циклоалкил, арил, алкарил, аралкил, $m = 1—4$, $n = 3—0$, $m + n = 4$, получают окислением соответствующих алюмо- или боралкилов щел. металла ф-лы $MX(CH_2CHRR')_4$ (II) воздухом или чистым O_2 при т-ре от —30 до 300° (при 0—50°) и давл. 0,0007—25 *ат* (обычно 0,007—3,5 *ат*) в среде инертных низкокипящих разбавителей (*н*-пентан, *н*-октан), чем облегчается отвод тепла р-ции окисления. Исходные II получаются р-цией олефинов типа $RR'C{=}CH_2$ (III) с алюмо- или борогидридами щел. металлов, MXH_4 при 75—170° (напр., при 120—150°) и нормальном или повышенном давлении (до 70—350 *ат*) в среде инертных р-рителей или разбавителей (C_6H_6, тетрагидрофуран); проведение этой р-ции в атмосфере H_2 препятствует разложению (дегидрированию) MXH_4 до вступления их в р-цию с III и тем способствует повышению выходов II. Гидролиз I приводит к гладкому образованию спиртов ф-лы $RR'CHCH_2OH$. Описанный способ получения I является одной из стадий получения этих спиртов из III, обычные способы гидратирования которых дают вторичные спирты. 0,058 моля $LiAlH_4$ и 1,8 моля децена-1 размешивали ~11 час. в атмосфере N_2 при 120° до перехода первоначальной серо-голубой взвеси гидрида в светлый, мелкий порошок. Смесь охлаждали до 30—40°, пропускали в нее сухой воздух до прекращения теплообразования, медленно прибавляли 5 *г* воды, фильтровали и фракционированной перегонкой фильтрата выделяли 17 *г* (~50%) деканола-1, т. кип. 220—235°, т. заст. 4°, $n^{20}D$ 1,437, d_4^{23} 0,824. Смесь 0,11 моля $LiAlH_4$ и 0,48 моля пропилена в 100 *мл* *н*-гексана нагревали в металлич. реакторе в течение 2 час. до 135°, при достижении этой т-ры происходила р-ция, сопровождавшаяся повышением т-ры на 5° и понижением давл. с 32,7 до 26,4 *ат*. Размешивали содержимое реактора при 135° еще 2 часа, охлаждали, удаляли 0,45 моля непрореагировавшего пропилена, пропускали около 2 час. (до прекращения поглощения) чистый O_2, причем т-ра повышалась до 42°, гидролизовали полученный продукт добавлением 0,5 моля воды, отфильтровывали выделившиеся $Al(OH)_3$ и LiOH, промывали их гексаном, объединенный фильтрат экстрагировали 9 раз водой и разгонкой экстракта (~108 *мл*) выделяли 23,3 *мл* азеотропа *н*-C_3H_7OH + вода, т. кип. 87—88°, $n^{20}D$ 1,3782, d_4^{20} 0,858, содержащего 71% *н*-C_3H_7OH, что соответствует выходу 59%. Даны другие аналогичные примеры. О. Чернцов

9Л100. Усовершенствования в области приготовления алкильных производных бериллия и металлов III группы. Movsovic David Joseph, Ranadive Gajanan Mahadev. Improvements in or relating to the preparation of metal alkyls from beryllium and group III metals. [Petrochemicals Ltd]. Англ. пат. 817639, 6.08.59.—Для ингибирования побочной р-ции гидрирования олефина при получении алкильных производных Be, Al, In, Sc и Ga из порошка металла, олефина и H_2 в присутствии заранее приготовленного металлалкила к реакционной массе (PM) добавляют галоид, преимущественно J_2, в кол-ве 0,01—10% (чаще всего 1—2%) от веса металла. При этом отпадает необходимость предварительного активирования металла. Процесс проводят при т-ре > 100° (125—140°) и давл. 20—200 *ат* (20—130 *ат*), иногда в присутствии углеводородного р-рителя. Для облегчения фильтрования реакционной массы добавляют 2—4 вес. % активированной глины (фуллерова земля, бентонит, монтмориллонит). Смесь (в вес. ч.) 210 технич. порошка Al, 233 (*изо*-$C_4H_9)_3Al$ (I) и 2 J_2 нагревают при перемешивании в автоклаве в атмосфере H_2 до 130°, вводят H_2 до давл. 40 *ат* и пропускают 16 час. смесь (2 : 1) *изо*-C_4H_8 и H_2. Выход I 320 ч. (сверхзагруженного кол-ва). В отсутствие J_2 выход I 220 ч., причем образуется 207 ч. *изо*-C_4H_{10}. Описан синтез I в иных условиях. I применяют в органич. синтезе, а также как катализатор для получения стереорегулярных полимеров. Н. Майер

9Л101. Способ получения высших алюминийалкилов. Голованенко Б. И., Меняйло А. Т. Авт. св. СССР 132629, 20.10.60.—Высшие алюминийалкилы получают р-цией C_2H_4 или этанэтиленовой фракции с $(C_2H_5)_3Al$ или с $(C_3H_7)_3Al$ при 100—130° и давл. 50—

100 *ат*. В реактор змеевикового типа непрерывно подают 5%-ный р-р $(C_2H_5)_3Al$ в изооктане и технич. этан-этиленовую фракцию, применяемую в пром-сти для получения спирта, при молярном соотношении реагентов 1 : 25, 120° и давл. 50 *ат* в течение 4 час., получают смесь алюминийалкилов состава: C_4 4%; C_6 8%, C_8 11,5%, C_{10} 14%, C_{12} 15,8%, C_{14} 16,5%, C_{16} 16,5%, C_{18} и выше 23,7%, общий выход 95%, считая на C_2H_2, 90% от $(C_2H_5)_3Al$, конверсия C_2H_2 70%. Т. К.

9Л102. **Получение моносилана.** Lorenz James H., Whaley Fred R. Preparation of mono-silane. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2912308, 10.11.59.—Моносилан (I) получают при взаимодействии силоксена (II) с безводн. жидким NH_3 в атмосфере инертного газа (Ar, He) при т-рах < —33° или в присутствии (до 30% от веса реагентов) NH_4X (X = Cl, J, Br) при т-ре > —33°, при этом NH_3 находится в жидкой фазе. II получают при действии водн. к-т (H_2SO_4, CH_3COOH, предпочтительно HCl) на дисилицид Ca, Ba или Sr в присутствии низших спиртов (C_1 — C_4) и при атомном соотношении H^+ к-ты: металл = 8 : 1—11 : 1. 6,7 *г* (0,05 моля) $CaSi_2$ прибавляют к р-ру 41,5 *мл* (0,5 моля) конц. HCl в 1000 *мл* спирта, реакционную смесь перемешивают 17 час. при ~20°, отфильтровывают образовавшийся серый осадок II, промывают его спиртом, влажный II переносят в вакуум и сушат при 60°. 1,2031 *г* II, взвешенного в атмосфере Ar в спец. патрончике, вводят при —50° в реактор, содержащий ~16 *мл* NH_3, систему вакуумируют и оставляют реактор нагреваться до —33°, после окончания р-ции I и NH_3 собирают в ловушке, охлаждаемой жидким N_2, выделившийся H_2 измеряют и откачивают из системы; ловушку, содержащую I и NH_3, нагревают с помощью CCl_3F до —112°, I выпаривают и измеряют, NH_3 остается в ловушке, давл. 263 *мм* в 823,8 *см*³ принадлежит парам силана, что эквивалентно 0,141 *г* I, выход I 37,4%, считая на $CaSi_2$, масс-спектр показал наличие 96% I и < 0,1% высших силанов. 2 *г* NH_4J помещают в реактор, конденсируют ~16 *мл* NH_3 и прибавляют 0,8099 *г* II, полученного при атомном соотношении H^+ к-ты: металл = 18 : 1, систему вакуумируют, т-ру реакционной смеси поднимают до 20°, при этой т-ре жидкая фаза полностью остается, после окончания р-ции H_2 измеряют и откачивают из системы, давл. 140 *мм* в 461 *см*³ принадлежит II, выход 29,3%. 0,4788 *г* II помещают в трубку из стекла Викор (25,4 *мм*) и соединяют с системой, состоящей из обогреваемой трубки (25,4 *мм*), двух ртутных манометров и ловушки, охлаждаемой жидким N_2, вводят NH_3 вместо He и систему нагревают 30 мин. при 350°, собирают в ловушку I и NH_3, выход I 31,6%. Л. Волкова

9Л103. **Способ получения метилхлорсиланов.** Žižka Jaroslav, Čermák Jiří, Dvořák Mojmír. Způsob výroby methylchlorsilanů. Чехосл. пат. 89442, 15.04.59.—Метилхлорсиланы получают действием CH_3Cl на смесь или сплав Si и Cu при 250—400° в 2 или более последовательно соединенных реакторах. В 2 стеклянных вертикальных реактора со спиральными мешалками и электрообогревом загружают по 500 *г* порошкообразной смеси 90% Si (98%-ного) и 10% Cu с уд. поверхностью 5300 *см²/г*. В течение 56 час. через реакторы при 280° пропускают 3654 *г* CH_3Cl, получают 3646 *г* продукта, который перегоняют на колонках с насадкой Стедмана. Содержание $(CH_3)_2SiCl_2$ (I) в продуктах из 1 и 2 реакторов в мол. % за первые 100 час. 61,1 и 62,7, за последующие 56 час. 77,4 и 70,8. Не прореагировало 23,7 CH_3Cl. При загрузке реакторов по 1000 *г* того же контакта и пропускании при 290° в течение 211 час. 6697 *г* CH_3Cl получают 6181 *г* продукта, содержащего 57,7 мол. % I. При загрузке по 1000 *г* активного сплава с уд. поверхностью 6000 *см²/г* и подаче CH_3Cl 1 моль/час на 1 *кг* контакта полученный продукт содержит 76,4 мол. % I и 3,8 мол. % $(CH_3)_3SiCl$. Проведен опыт с непрерывной подачей контакта в реакторы. При подаче CH_3Cl 0,52 моля/час и т-рах в реакторах 270 и 275° через 290 час. продукты в реакторах содержали 57,7 и 59,2 мол. % I. А. Мышкин

9Л104. **Способ получения винилтрихлорсиланов и метилтрихлорсиланов.** Миронов В. Ф. Авт. св. СССР 130884, 20.08.60.—Способ получения винилтрихлорсилана (I) и метилтрихлорсилана (II) заключается в том, что кубовые остатки прямого синтеза метилсиланхлоридов, содержащие дисиланхлориды, совмещают с $CH_2{=}CHCl$ и пропускают через кварцевую трубку (длиной 100 *мм*, диам. 15 *мм*), нагретую до 600—700° (лучше 650°). Через нагретую трубку пропускают $CH_2{=}CHCl$ со скоростью 15 *л* в 1 час и добавляют из капельной воронки 400 *г* дисилановой фракции (т. кип. 140—160°) со скоростью 1 капля в 1 сек. в течение 4 час. Перегонкой конденсата на колонке в 30 теоретич. тарелок получают 65 *г* II, т. кип. 65—66°, 32 *г* I, т. кип. 92°, и 150 *г* тяжелой фракции т. кип. 140—160°, при метилировании которой получают гексаметилдисилоксан. Т. К.

9Л105. **Получение алкилхлорсиланов.** Drysdale John J. Preparation of alkyl chlorosilanes. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США, 2917529, 15.12.59.—Алкихлорсиланы получают при взаимодействии $SiCl_4$ с этиленовыми углеводородами (C_2—C_8), имеющими ⩽2 двойных связей, в присутствии Si или его сплава и хлоридов Cu, Sn и щел. металлов при 325—400° в атмосфере H_2 под давл. 10—300 *ат*, время р-ции 1—24 часа. 171 ч. $SiCl_4$, 50 ч. циклогексена (I), 25 ч. Si и 20 ч. CuCl нагревают 16 час. при 350° под давлением H_2 140,4 *кг/см²*, реакционную смесь перегоняют, получают 64 ч. циклогексилтрихлорсилана (II), т. кип. 201—204°, и 12—15 ч. дициклогексилтрихлорсилана (III), т. кип. 102—106°/0,1 *мм*. Аналогично без CuCl получают 16 ч. сырого II, содержащего примесь углеводородов, т. кип. 204—212°; II обрабатывают HF, получают циклогексилтрифторсилан, т. кип. 104°; если р-цию проводят с 10 ч. Cu вместо 20 ч. CuCl и без H_2, получают только 2 ч. II, т. кип. 201—207°, $n^{25}D$ 1,4720. Аналогично получают: из 25 ч. бутена-1 18 ч. смеси *н*- и *втор*-бутилтрихлорсилана (IV), т. кип. 147—150°, и небольшое кол-во дибутилдихлорсилана (V) и октилтрихлорсилана; из изобутилена — 27,0 ч. IV, т. кип. 139—144°, и небольшое кол-во V и $C_4H_9Si_2Cl_6$; из 30 ч. *цис*-бутена-2 — 12 ч. (преимущественно вторичного) IV, т. кип. 145—148°, и немного V; из 50 ч. октена-2 — 23 ч. $C_8H_{17}SiCl_3$, т. кип. 224—232°, $n^{25}D$ 1,4508, 4,2 ч. продукта с т. кип. 232, $n^{25}D$ 1,4512, и 4,7 ч. $C_{16}H_{34}SiCl_3$, т. кип. 124°/0,3 *мм*; из 25 ч. дициклопентадиена (VI) — 1 ч. 1-трихлорсилилциклопентена-2, содержащего VI, т. кип. 77°/26 *мм*, $n^{25}D$ 1,4740, и $C_{10}H_{14}Si_2Cl_6$, т. кип. 94—100°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4990. Аналогично из I в присутствии 20 ч. $SnCl_2$ вместо CuCl получают 23,5 ч. II, т. кип. 201—218°; в присутствии $CuCl_2$ вместо CuCl — 54 ч. II, т. кип. 202—207°, и 12 ч. III, т. кип. 116—120°/0,8 *мм*; в присутствии ферросилиция (85% Si и 15% Fe вместо Si) — 18 ч. II, т. кип. 195—210°, и 5—10 ч. III, т. кип. 128—134°/0,6 *мм*. 171 ч. $SiCl_4$, 50 ч. I, 25 ч. CuCl, 25 ч. KCl и 20 ч. ферросилиция нагревают при 350° под давлением H_2 140,6 *кг/см²* 8 час., получают 18 ч. сырого II, т. кип. 200—210°, и 4 ч. III. Алкилхлорсиланы применяют в качестве гидрофобизирующих в-в и для получения полисилоксанов. Л. Волкова

9Л106. **Способ получения диметилдихлорсилана.** Лайнер Д. И., Малышева Л. А., Сотникова Л. И., Трофимова И. В., Лобусевич Н. П., Голубцов С. А., Белый А. П. Авт. св. СССР 122749, 10.10.59.—Для повышения выхода диметилдихлорсилана (I) в прямом синтезе, дающем смесь I и других хлорсиланов действием CH_3Cl на Si-Cu-сплав, к последнему в качестве промотора добавляют 0,002—0,004% Sb. При проведении синтеза в стандартных

условиях на катализаторе, представляющем собой растертый в порошок сплав 90% Si марки Кр-1 и Cu марки М-1 с добавкой 0,002% Sb, через 9,5 часа при давл. 4,5 *ат* и 350—370° при скорости подачи SH_3Cl 300 *г/час* получают 225 *г* смеси хлорсиланов, содержащей 54,9% I. Аналогично при содержании в сплаве 0,003% Sb за 11 час. получают 190 *г* смеси хлорсиланов, содержащей 51,9% I. При содержании Sb 0,005% катализатор отравляется и выход I падает до 6—16%.
Л. Макарова

9Л107. **Способ гидролиза алкил(арил)хлорсиланов.** Карлин А. В., Коган Э. В., Маковецкая К. Н., Рыжинский В. З. Авт. св. СССР 123529, 10.11.60.—Для повышения выхода фракции низкомолекулярных циклосилоксанов при гидролизе алкил(арил)дихлорсиланов водой в присутствии органич. р-рителя по непрерывной схеме гидролиз ведут в трубчатом аппарате с пропеллерной или подобной мешалкой при объемном соотношении хлорсилана, воды и р-рителя 1 : 1,45—1,55 : 0,85—0,75. **Выход указанной фракции** при этом на 8—10% выше, чем при гидролизе в других условиях.
Л. Макарова

9Л108. **Диаминополисилоксаны.** Hurwitz Marvin J., Benneville Peter L. de. Diaminopolysiloxanes. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2865918, 23.12.58.—Силоксаны ф-лы $R'R''N(SiR_2O)_xSi(R_2)NR'R''$ получают из сооветствующих хлорсилоксанов аналогично ранее описанному методу (см. РЖХим, 1960, 70491). Описан синтез *бис*-(*трет*-бутиламино)-полидиметилсилоксана (содержит в среднем 2,2 атома Si в молекуле), *бис*-морфолинового, дициклогексиаламинового и других производных. Применение см. указанный реферат.
Л. Макарова

9Л109. **Способ получения триалкилфосфитов.** Завлин П. М., Ионин Б. И. Авт. св. СССР 130889, 20.08.60.—Триалкилфосфиты получают взаимодействием PCl_3 с предельными спиртами в присутствии первичных аминов для акцептирования HCl. К охлажденной до 7—10° смеси 9,6 *г* CH_3OH, 27,9 *г* $C_6H_5NH_2$ и 100 *мл* эфира приливают р-р 13,7 *г* PCl_3 в 50 *мл* эфира. Р-ция заканчивается за 1—1,5 часа, р-р отделяют от выделившегося $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, эфир отгоняют и получают $P(OCH_3)_3$, выход 80%, т. кип. 110—112°, $n^{20}D$ 1,4090. Аналогично получают $P(OC_2H_5)_3$, т. кип. 49°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4130; $P(OC_3H_7)_3$, т. кип. 82—83°, $n^{20}D$ 1,4270.
Т. К.

9Л110. **Алкилариловые эфиры монохлорметанфосфоновой кислоты.** Tey Arthur Deck Fon, Rattenbury Kenneth H. Alkyl aryl monochloromethane-phosphonate esters. [Victor Chemical Works]. Пат. США 2863903, 9.12.58.—Реакцией $ClCH_2POCl_2$ (I) с фенолами и спиртами получают сначала $RO(ClCH_2)$-$POCl$ (II), а затем $RO(R'O)(ClCH_2)PO$ (III). Если на 2-й ступени р-ции вводят арильные радикалы, то необходимо присутствие в-ва, являющегося акцептором H^+. 648 *г* крезола и 1506,6 *г* I нагревают до 245° в течение 4,5 часа и оставляют на ~12 час. при 245°. Получают 74,2% II (R — крезил), т. кип. 125—130°, $n^{25}D$ 1,5319, d_{25}^{25} 1,3361. 239 *г* последнего прибавляют при 0—5° к 33,6 *г* CH_3OH, 103,2 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 400 *мл* C_6H_6, получают 91% III (R — крезил, R' — метил), т. кип. 107—111°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5154; d_{25}^{25} 1,2548. Получены также следующие II (приведены значения R): 2-этилгексил, $n^{25}D$ 1,4604, 99,5%; изооктил; бутил, $n^{25}D$ 1,4595. Из II были получены следующие III (перечислены R, R', $n^{25}D$, d_{25}^{25}): 2-этилгексил, C_6H_5, 1,4843, 1,0823, т. кип. 155—160°/1,5 *мм*, 77,4%; изооктил, C_6H_5, 1,4840, 1,0804, т. кип. 155—175°/1,5—2,5, 60,5%; бутил, крезил, 1,4992, 1,1572, т. кип. 150—155°/1,5 *мм*; β-хлорпропил, крезил, 1,5142, 1,2728, т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, 82,8%. Указанные продукты являются высококачественными пластификаторами для этилцеллюлозы, нитроцеллюлозы и винильных смол. Их можно применять также в качестве гидравлич. жидкостей и добавок к бензину и смазочным маслам.
Э. Тукачинская

9Л111. **Способ выделения моно- и диметилфосфонатов.** Петров К. А., Близнюк Н. К., Фокин А. В., Макляев Ф. Л. Авт. св. СССР 123526, 9.11.59.—Средние и кислые эфиры фосфиновой к-ты разделяют обработкой смеси водн. щелочью, экстрагированием среднего эфира подходящим р-рителем и выделением оставшегося кислого эфира подкислением. К реакционной массе, полученной из *изо*-C_4H_9OH и CH_3POCl_2 (молярное отношение 2,2 : 1), при 20—25° и хорошо продутой воздухом для удаления HCl добавляют 40%-ный р-р NaOH до щел. р-ции по фенолфталеину при т-ре ⩽30°, после чего $CH_3PO(OC_4H_9$-*изо*$)_2$ (I) извлекают бензолом и перегонкой экстракта получают чистый I, выход 82,5%, т. кип. 122°/17 *мм*. Оставшееся после отгонки I твердое в-во растворяют в миним. кол-ве воды, смешивают с водн. слоем от первого экстрагирования и обрабатывают конц. HCl (0,5 моля на 1 моль взятого в р-цию CH_3POCl_2). Масло экстрагируют эфиром и перегонкой вытяжки получают $CH_3PO(OH)OC_4H_9$-*изо*, выход 10%, т. кип. 149—150°/2,5 *мм*.
Л. Макарова

9Л112. **Способ получения фосфонатов.** Beach Leland K. Process for preparing phosphonates. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2908708, 13.10.59.—Вещества ф-лы $CH_3P(O)(OR)(OR')$ (I), где R и R' = H, CH_3 или P-содержащие радикалы, получают при р-циях H_3PO_3 и (или) ее метиловых эфиров с метиловыми эфирами H_3PO_4. Р-ции протекают при 100—300° (лучше 100—275°) в течение 10—60 мин. Допустимо применение в качестве катализатора BF_3. Даны примеры превращения в указанных выше условиях монометилфосфита (II) с H_3PO_3, II с H_3PO_3 и с $(CH_3)_3$-PO_4, H_3PO_3 с $(CH_3)_3PO_4$, II с H_3PO_3, II с H_3PO_3 и со смесью моно- и диметилфосфатов, H_3PO_3 со смесью моно- и диметилфосфатов. Приведены мол. % превращения P^{+3}, содержание (в мол. %) нежелательных P^{+5}-соединений и желательных I в продуктах р-ций и выходы в %; причем наиболее высокие (97 мол. %) при р-ции H_3PO_3 с $(CH_3)_3PO_4$. Наивысший выход I (82%) получают при р-ции II с H_3PO_3 и $(CH_3)_3PO_4$. I применяют для изготовления топлив, смазочных масел, добавок к жирам, детергентов, замедлителей горения инсектицидов и пластификаторов.
Н. Маторина

9Л113. **O,O-диалкил-β-циановинилфосфонаты.** Frazza Everett J., Rapoport Lorence. O,O-dialkyl-β-cyanovinyl phosphonates. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2920097, 5.01.60.—Соединения ф-лы $NCCH{=}CHPO(OR)_2$ (I), где R — алкил, получают р-цией β-хлоракрилонитрила (II) с диалкилфосфитом при т-ре ⩽38° в среде инертного р-рителя и в присутствии акцептора галоидоводорода (напр., амина). Вместо диалкилфосфита используют его Na- и K-соли или триалкилфосфиты, причем в этом случае нет необходимости употреблять акцептор HCl. К р-ру 41,4 вес. ч. O,O-диэтилфосфита и 30,4 вес. ч. триэтиламина в 100 ч. C_6H_6 добавляют 26,3 ч. II при 38°. После прекращения выделения экзотермич. тепла смесь оставляют при 20° на ~12 час., затем добавляют 150 ч. эфира и выпавший осадок отфильтровывают. Фильтрат перегоняют в вакууме и получают 29,5 ч. неочищ. I ($R = C_2H_5$), т. кип. 87—92°/0,25 *мм*; после повторной перегонки, т. кип. 83—87°/0,3—0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4501. Аналогично получают I ($R = C_4H_9$), т. кип. 119—120°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4505. I используют для получения гербицидов и сополимеров.
В. Простякова

9Л114. **Оловоорганические соединения и способ их получения.** Weinberg Elliott L. Organotin compounds and process of preparation. [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2857418, 21.10.58.—Оловоорганические соединения получают р-цией окисей ф-лы R_2SnO (R — **алкил, арил или аралкил с ⩾2 атомов С) со смесью** к-ты и эфира, полученной при р-ции окисосоединений

ф-лы R′OH (R′ — алкил, циклоалкил, арил или аралкил) с к-той ф-лы HOOCR″COOH (R″ — низший алкилен, ненасыщ. алифатич. или ароматич. радикал) или ее ангидридом. Р-цию проводят при 80—160° (лучше ⩽ 135°). При р-ции 26 *г* изооктилового спирта, 29,4 *г* малеинового ангидрида и 49,8 *г* окиси дибутилолова получают соединение ф-лы $(C_8H_{17}OOCCH{=}CHCOO)_2$-$[OOCCH{=}CHCOO](C_4H_9)_2Sn[H_2O]_x$ в виде вязкой жидкости. Полученные соединения применяют в качестве стабилизаторов (в кол-ве ~0,25%) хлорсодержащих полимеров (напр., полимеров и сополимеров винилхлоридов). А. Петрашко

9Л115. Способ этилирования. Bergin James J., Wintringham Arthur B. Ethylation process. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2819281, 7.01.58.—Тетраэтилсвинец получают при взаимодействии 40—60 ч. C_2H_5Cl со 100 ч. Na-Pb-сплава (молярное соотношение 1 : 1) в спец. автоклаве для этилирования при давл. 5,62—6,32 *кг/см²* и повышенной т-ре. Приведен пример р-ции в автоклаве с автоматич. поддержанием давл. ~4,3 *ат* и т-ре ~18° (охлаждение) и затем 95°. Выход 86—88%. Хорошие результаты получают при загрузке 20 412—27 216 *г* сплава на 0,02832 *м³* объема и при отношении поверхности реакционной зоны к объему меньше чем 1,25 *м²* на 0,02832 *м³*. Л. Волкова

9Л116. Азотсодержащие марганецорганические соединения. Coffield Thomas H., Hebert Normand. Nitrogen containind organo manganese compounds. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2902489, 1.09.59.—Вещества ф-лы $AMn(CO)_3X$ (I), где A — две молекулы амина или одна молекула диамина, X = Cl, Br или J, получают при р-циях аминов с пентакарбонилмарганецгалогенидами общей ф-лы $Mn(CO)_5X$ (II). Р-ции протекают при ~20—200° (лучше 60—150°) и (в случае необходимости) под давлением. При использовании твердых исходных в-в применяют р-рители (углеводороды и их галоидпроизводные с т. кип. 60—~150°). Время р-ций от 5 мин. до 10 час. В случаях применения диаминов с NH_2-группами, разделенными ⩽ 3 атомами C, получают мономерные **I,** в других случаях продукты р-ций могут быть полимерными. I не растворяются в воде, слабо растворяются в спирте, эфире, ацетоне и в углеводородах и при нагревании распадаются на галогенид Mn и амин. Продукты распада зачастую образуют комплексы состава $AMnX_2$. Исходные II получают галогенированием пентакарбонила Mn. 80 вес. ч. II, X = Br 50 вес. ч. анилина и 175 вес. ч. сухого толуола нагревают до кипения, смесь немедленно охлаждают до ~20°, осадок отделяют, кристаллизуют его из абс. CH_3OH и получают 23 вес. ч. **I,** $A = (C_6H_5NH_2)_2$, X = Br, выход 86%, т. возг. 140—150°/1 *мм* (слабо разл.) (в-во не плавится при нагревании до 225°). Аналогично синтезируют другие **I** (указаны A и X): $[(C_2H_5)_3N]_2$, J; $(\overline{CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH})_2$, Br; $(C_5H_{11}NH_2)_2$, Cl; $[(CH_3)_3N]_2$, J; $[(C_6H_5)_2NH]_2$, Cl (даны примеры с использованием в качестве р-рителей изооктана и *о*-хлортолуола). Дан также пример получения **I,** $A = (C_5H_5N)_2$, X = Br (Ia), выход 79,5%. К 3150 вес. ч. свежеперегнанного $(CH_3)_3COH$ с 44,3 вес. ч. свежеперегнанного циклопентадиена прибавляют 31 вес. ч. 50%-ной дисперсии Na в легком минер. масле. Смесь обрабатывают 200 вес. ч. **Ia,** кипятят 3 часа при 83°, упаривают в вакууме, остаток возгоняют и получают 35 вес. ч. циклопентадиенилмарганецтрикарбонила, выход 32,4% (на **Ia**), т. пл. 76—78°. Аналогично могут быть получены циклопентадиенильные производные из других **I.** Полученные **I** используют в качестве добавок к краскам, лакам, типографским краскам, синтетич. смолам и высыхающим маслам. Циклопентадиенильные производные из I применяют в качестве антидетонаторов. Дан пример улучшения антидетонационных свойств бензина с т. кип. 34—199° при помощи метилциклопентадиенилмарганецтрикарбонила и пример улучшения высыхающих свойств смеси (в ч.): 100 эфира канифоли, 173 тунгового масла, 23 льняного масла и 275 светлого литроина. Н. Маторина

9Л117. Выделение и очистка циклодиенов. McLean Lawrence W., Kenyon Leon C., Jr. Separation and purification of cyclodienes. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2867670, 6.01.59.—Описан процесс выделения и очистки циклопентадиена и метилциклопентадиена дистилляцией из смеси их неочищ. димеров. И. Берлин

9Л118. Новая перекись циклопарафинового ряда и способ ее получения. Nouveau péroxyde de la série cyclanique et son procédé de préparation. [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'étude et l'exloitation des procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1163205, 23.09.58.—Циклогексилперекись ф-лы (I) получают обработкой р-ра циклогексанона (II) в избытке лед. CH_3COOH при 0—60° (~40°) конц. р-ром H_2O_2 в присутствии небольшого кол-ва конц. сильной к-ты (H_2SO_4). К смеси 0,5 моля II, 180 *г* CH_3COOH и 1 *г* конц. H_2SO_4 добавляют по каплям (9 мин.) 50 *г* 34%-ной H_2O_2 при ~40° и оставляют на 6 час., после чего смесь выливают в 170 *мл* воды, осадок отфильтровывают, промывают 5 × 80 *мл* воды и сушат в вакуум-эксикаторе. Получают 35,5 *г* **I,** т. пл. 71—72° (из сп.); упариванием маточного р-ра выделяют еще 1,9 *г* (общий выход 65,5%). **I** применяют в качестве катализатора полимеризации, гермицида, отбеливающего средства, ракетного топлива и взрывчатого в-ва (взрывает при ~135°). Я. Кантор

9Л119. Способ получения ε-циклогексилиденкапроновой кислоты и ε-(х-метилциклогексилиден)-х-метилкапроновых кислот. Plešek Jaromír. Způsob přípravy kyseliny ε-cyklohexylidenkapronové a kyselin ε-(x-methylcyklohexyliden)-x-methylkapronových. Чехосл. пат. 89210, 15.03.59.—ε-Циклогексилиденкапроновую к-ту (I) и ε-(х-метилциклогексилиден)-х-метилкапроновые к-ты (II) получают гидролизом 1-(х-метил-1-хлорциклогексил)-х-метилциклогексанон-2-ов 2—10%-ными водн. р-рами едких щелочей при 10—70°. 100 *г* циклогексанона насыщают HCl (газом) при < 30°, р-р оставляют на 12 час., затем добавляют 500 *мл* 5%-ного NaOH и интенсивно перемешивают при 45—50°. Через 2 часа отделяют водн. слой, подкисляют его и получают **60 *г* I, т. кип. 145°/1 *мм*, т. пл.** 10°. Оставшуюся нейтр. часть перегоняют, получая 18 *г* циклогексенилциклогексанона (III). 100 *г* **III** насыщают HCl (газом) при < 30° и через 5 час. гидролизуют 5%-ным NaOH, получая 74 *г* **I** и регенерируя 20% **III.** 100 *г* 2-(х-метилциклогексенил)-х-метилциклогексанона-2 насыщают HCl при < 30°. Через 5 час. при 50—60° в течение 4 час. интенсивно перемешивают с 5%-ным NaOH. Получают смесь **II** с выходом 70%, т. кип. 150—160°/1 *мм.* Соли **II** могут использоваться как эмульгаторы, а также для повышения водостойкости бетона. Свободные **II** могут использоваться при флотации или же для получения ряда производных (амидов, сложных эфиров, спиртов и т. д.), которые могут заменить те же производные жирных к-т (пальмитиновой, стеариновой и т. д.). Сплавлением смеси **II** со щелочью получают смесь γ-(х-метилциклогексил)-х-метилмасляных к-т, Al-соли которых являются прекрасными желатинизаторами углеводородов. А. Мышкин

9Л120. Продукты присоединения жирных кислот и ненасыщенных нитросоединений. Teeter Howard M., Danzig Morris J., Cowan John C. Addition products of fatty acids and unsaturated nitro compounds. [United States of America as represented by the Secre-

tary of Agriculture]. Пат. США 2901495, 25.08.59.—При взаимодействии сопряженных полиолефиновых моно-

$$\begin{array}{l} RCH \text{———} CH = CH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ R'CH - CHNO_2 - CH - CH_2COOH \end{array} \qquad I$$

карбоновых к-т, содержащих 8—18 атомов C, с ненасыщ. нитросоединениями при 130—150° в течение 12—48 час. в органич. р-рителе (ароматич. углеводороды, $CHCl_3$, гептан) образуются продукты присоединения ф-лы (I, где R и R′ — алкил, арил). Бензольный р-р 1,6 моля нитроэтилена и 1 моля 9,11-октадекадиеновой к-ты кипятят 48 час. и получают с выходом 44,5% продукт, т. пл. 85—90°. 0,5 *г* полученного продукта растворяют в 30 *мл* спирта и гидрируют в присутствии 3 *г* Ni Ренея при 20° в течение 1 часа. Катализатор отфильтровывают, а фильтрат концентрируют. При добавлении эфира выпадает насыщ. аминокислота, выход 35%, т. пл. 155—165°. В. Вонсяцкий

9Л121. **Способ получения β-циклогексен-1-илэтиламина.** Соколова В. Н., Магидсон О. Ю. Авт. св. СССР 130517, 5.08.60.—β-Циклогексен-1-илэтиламин (I) получают гидрированием циклогексен-1-илацетонитрила (II) с катализатором (КТ) Ni Ренея в метанольно-аммиачной среде. 150 *г* II в р-ре 500 *мл* 6—8%-ного (объемн.) NH_3 гидрируют в автоклаве в присутствии 15 *г* Ni Ренея, смоченного CH_3OH, при 67—70° и начальном давл. 60—65 *ат*. После поглощения 54—57 *г* H_2 (5—6 час.) р-цию заканчивают, от охлажд. реакционной массы отфильтровывают КТ и отгоняют CH_3OH, остаток размешивают со 100 *мл* воды и при охлаждении ледяной водой нейтрализуют конц. HCl до кислой р-ции на конго. Непрореагировавший II извлекают C_6H_6, а из водн. кислого р-ра при подщелачивании NaOH и охлаждении выделяют I, отфильтровывают его, водн. слой 2—3 раза экстрагируют C_6H_6 и бензольные вытяжки соединяют с основной массой I, промывают экстракт насыщ. NaCl, сушат NaOH и перегонкой получают I, выход 70%, т. кип. 83—86°/17 *мм*. Полученный I содержит 2—4% циклогексилэтиламина. Т. К.

9Л122. **Способ получения азоксициклогексана.** Meister Herbert. Verfahren zur Herstellung von Azoxycyclohexan. [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1032249, 31.12.58.—Азоксициклогексан (I) получают окислением циклогексилгидроксиламина (II) O_2 или O_2-содержащим газом при т-ре ~10° в присутствии солей тяжелых металлов жирных или нафтеновых к-т в органич. р-рителе. В смесь 25 ч. II, 100 ч. CH_3OH и 3 ч. Mn-соли тетрапропиленкарбоновой к-ты вводят при энергичном перемешивании и 0—10° воздух, через 30 час. реакционную смесь фильтруют и перегоняют, выделяют 3,6 ч. циклогексаноксима и 18,6 ч. I, выход 81,5%, т. кип. 150—160°/12 *мм*, после повторной перегонки I, т. кип. 160—161°/14 *мм*, т. пл. 22—23°, $n^{20}D$ 1,4973, d_4^{20} 1,0075. Т. Кострома

9Л123. **Реакция Фриделя — Крафтса с металлическими производными циклопентадиенила.** Kozikowski John. Friedel-crafts reaction with metal cyclopentadienyl compounds. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2916503, 8.12.59.—Предложен новый способ получения металлич. координационного соединения замещ. циклопентадиена при действии галоидалкила, галоидацила, или олефина, в присутствии $AlCl_3$ на соединение ф-лы $A_xMB_yC_z$, где A — циклопентадиенил, имеющий CH-группу, M — переходный металл из IVБ, VБ, VIБ, VIIБ, VIIIБ, IБ и IIБ групп периодической системы, B и C — доноры электронов: H, CN и NC-группы CO, NH_3, первичные, вторичные или третичные амины, нитрозил, $x = 1$—2, $y = 1$—4 и $z = 0$—2. К р-ру 10,9 ч. $CH_3C_5H_4$-$Mn(CO)_3$ (I) в 63 ч. CS_2 прибавляют 7,5 ч. безводн. $AlCl_3$ и по каплям добавляют в атмосфере N_2 при 0° в темноте р-р 7,05 ч. C_6H_5COCl в 63 ч. CS_2, оставляют на 3 часа при 25°, разлагают льдом избыток $AlCl_3$ и из эфирного экстракта получают с выходом 12,4% бензоилзамещенный I, т. пл. 115—119° (из петр. эф.). Аналогично получают ацетилпроизводное I, т. кип. 160°/17 *мм* и др. Полученные соединения могут служить как добавки к углеводородным топливам, улучшающие рабочие характеристики двигателя. С. Розенфельд

9Л124. **Способ получения производных циклододекана.** Wilke Günther, Pfohl Werner. Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanderivaten. [Studiengesellschaft Kohle m. b. H.]. Пат. ФРГ 1059904, 3.12.59.—Соединения ф-лы $C_{12}H_{24-x}(CH_2OH)_x$ (I), где $x = 1$—3, получают гидрированием соответствующих альдегидов, получаемых оксосинтезом из циклододекатриена-1,5,9 (II) (пат. ФРГ 555180, 564175). Оксосинтез проводят в присутствии Co-солей жирных к-т или $Co_2(CO)_8$ при 100—200° (135—145°) и давл. 50—400 *ат* (150—300) в инертном органич. р-рителе или без него. В автоклав, снабженный магнитной мешалкой и нагревательной рубашкой, помещают 700 *мл* гексана, 7,5 *г* $(C_4H_9COO)_2Co$ и 2,5 *г* Co на кизельгуре (обработанного H_2 при 430—470°), вводят CO до давл. 130 *ат* и H_2 до 110 *ат*, нагревают до 130—150° и добавляют в течение 2 час. 250 *г* II порциями по 25 *мл*, нагревают (140—145°) при перемешивании еще 2 часа 30 мин., избыточный газ выпускают при 40°, вводят еще H_2 (150 *ат*) и нагревают до тех пор, пока давление в автоклаве не станет постоянным. Из продукта р-ции отгоняют гексан, а образовавшийся альдегид растворяют в CH_3OH и гидрируют в присутствии Ni Ренея под давлением, перегонкой продукта получают 115 *г* I ($x = 1$), выход 36%, т. кип. 90—91°/0,2 *мм*, т. пл. 33°, 445 *г* I ($x = 2$), выход 45,9%, т. кип. 142—144°, и в остатке — 60 *г* I ($x = 3$). I используют для синтеза мягчителей и полиэфиров. Е. Р.

9Л125. **Способ получения карбоновых кислот, ангидридов и эфиров ряда циклододекана.** Wilke Günther, Pfohl Werner. Verfahren zur Herstelluung von Carbonsäureanhydriden, Carbonsäuren und bzw. oder Carbonsäureestern der Cyclododecanreihe. [Studiengesellschaft Kohle m. b. H.]. Пат. ФРГ 1058506, 12.11.59.—Ангидриды ряда циклододекана получают р-цией 1 моля тривинилциклогексана (I) с 1—4 молями малеинового ангидрида (II) в инертном ароматич. р-рителе при 150—250° (150—200°); гидролизом или этерификацией ангидридов получают соответствующие к-ты или эфиры. Для получения аддукта I : II = 1 : 1 р-цию проводят в присутствии избытка I, а для получения аддуктов I : II = 1 : 3 (III) и 1 : 4 — в присутствии избытка II. В автоклаве, снабженном магнитной мешалкой, нагревают 363 *г* II и 106 *г* I в 600 *г* C_6H_6 при 170° в течение 30 час., отбирают пробу для определения числа омыления (ЧО) 510, затем нагревают 3 дня при 180° (ЧО 603), еще 3 дня при 180° (ЧО 669) и 4 дня при 180° (ЧО 720). I, II и C_6H_6 отгоняют в вакууме, получают с колич. выходом III. 10 *г* III кипятят с 45 *мл* спирта, 45 *мл* C_6H_6 и 0,7 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в течение 3 дней, отгоняют азеотроп вода-C_6H_6, продукт р-ции экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат и получают этиловый эфир циклододеканкарбоновой к-ты. Е. Р.

9Л126. **Способ количественного определения кобальта в нафтенате кобальта.** Калинина Л. С., Бурулина М. В. Авт. св. СССР 131136, 20.08.60.—Количественное определение Co в нафтенате Co (I) проводят путем потенциометрич. титрования ацетонотолуольного или ацетонобензольного р-ра I ацетоновым р-ром HCl. 2—3 *г* стирольного р-ра I вводят в стакан емк. 150 *мл*, добавляют 50 *мл* смеси ацетона с толуолом или C_6H_6 (40 : 10) и р-р титруют при перемешивании на потенциометре ЛП-5 со стеклянным и каломельным электродами свежеприготовленным ацетоновым р-ром 0,2 н. HCl, который прибавляют в начале титрования по 0,5 *мл*, в конце — по 0,1 *мл* до изменения поте-

циала в точке эквивалентности. Приведена ф-ла для расчета содержания Co. Т. Кострома

9Л127. **Комплексные соединения циклогептатриена с карбонилами переходных металлов VIБ группы.** Wilkinson Geoffrey. Cycloheptatriene-group VIB transition metal carbonyl complexes. Англ. пат. 832142, 6.04.60.—Координационные соединения циклогептатриена (I) и гексакарбонила металла (Cr, Mo, W) ф-лы $RM(CO)_3$, где R = I или его замещенное, M — переходные металлы VIБ группы периодической системы, получают нагреванием реагентов при 115—130° (115—225°) в течение 1—10 (2—7) час. в высококипящем органич. р-рителе. В качестве р-рителей используют насыщ. углеводороды, алифатич. эфиры и полиэфиры, силиконовые масла. Смесь 156 *г* $Mo(CO)_6$ и 80 *г* I кипятят при 116—118° в течение 7 час., затем избыток I удаляют в вакууме, а остаток экстрагируют несколькими порциями петр. эфира (т. кип. 40—60°). Соединенные экстракты фильтруют, охлаждают до —78°, выделяющиеся при этом красные кристаллы отделяют, перекристаллизовывают из петр. эфира и сублимируют в высоком вакууме при 78—85°. Получают 69 *г* комплекса, т. пл. 99,6°. В аналогичных условиях получают комплексы (указаны M, производные I, выход в %, т. пл. в °C): Cr, I, 40, 90; Mo, C_6H_5-I, —, 120; Mo, циклогептатриенил-I, —, 120. В. Вонсяцкий

9Л128. **Способ получения производных 4,5,6,7,10, 10-гексагалоид- 4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидрофталана.** Feichtinger Hans, Puschhof Siegfried. Verfahren zur Herstellung von Derivaten der 4,5,6,7,10, 10-Hexahalogen- 4,7- endomethylen- 4,7,8,9-tetrahydrophthalane. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1060869, 21.01.60.—При взаимодействии 1-бром-4,5,6,7,10,10-гексагалоид-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидрофталана (I) (галоид = Cl, F) с солями щел. металлов O,O-диалкиловых эфиров фосфорной, тиофосфорной и дитиофосфорной к-т, диалкиловых эфиров фосфористой или с фосфористокислыми эфирами (алкил содержит 1—8 атомов C) получают соответствующие производные 4,5,6,7,10, 10-гексагалоид-4,7-эндометилен - 4,7,8,9 - тетрагидрофталана. 0,01 моля I (галоид = Cl) в 20 *мл* диоксана и 0,02 моля диэтилфосфата натрия кипятят 5 час., прибавляют 100 *мл* воды и продукт р-ции экстрагируют C_6H_6, получают 3,8 *г* O,O-диэтилового эфира (4,5,6,7,10, 10-гексахлор-4,7-эндометилен - 4,7,8,9 - тетрагидрофталанил-1)-фосфорной к-ты (II к-та), т. пл. 228°, $n^{20}D$ 1,5502. Аналогично получают O,O-диэтиловые эфиры дитио-II, т. пл. 98—100°, тио-II, $n^{25}D$ 1,5580, (10,10-дифтор-4,5,6,7-тетрахлор - 4,7-эндометилен - 4,7,8,9-тетрагидрофталанил-1)-дитиофосфорной к-ты, (дитио-III к-та), $n^{20}D$ 1,5563, O,O-дипропиловый эфир III, $n^{20}D$ 1,5352, и O,O-дибутиловый эфир дитио-III, $n^{20}D$ 1,5405. Полученные соединения применяют в качестве мягчителей для обработки поливинилхлорида, поливинилацетата, полиэфиров, полиамидов и ацетилцеллюлозы. Е. Р.

9Л129. **Реакция Ульмана.** Hughes Lawrence J., Weaver Leo J. Ullmann reaction. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2907799, 6.10.59.—Новые катализаторы (КТ) для получения полиядерных ароматич. соединений при р-ции ароматич. галоидидов представляют собой смесь измельченной Cu (или Cu-сплава) с алифатич. C_{10}—C_{24}-кислотой [стеариновая (I), пальмитиновая, линолевая, лауриновая и др.]. Предполагают, что присутствие к-ты препятствует образованию защитной пленки на поверхности частиц Cu, что улучшает контакт реагентов и уменьшает индукционный период. Кол-во к-ты составляет 0,1—10% от стехиометрического. Р-ция протекает при 100—400° в среде инертного р-рителя (C_6H_6, алкилбензолы, бензин, керосин и др.). К 200 *г* *o*-$ClC_6H_4NO_2$ постепенно за 25 мин. прибавляли смесь 133 *г* измельченной электролитич. Cu с 7 *г* I. Р-цию вели при 210°. После добавления всего КТ смесь нагревали дополнительно 50 мин., после чего охлаждали до 130° и разбавляли смесью керосина и алкилбензолов с т. кип. 135—190°. КТ отфильтровывали, а из фильтрата при охлаждении осаждали *o, o'*-динитродифенил (II). В аналогичных условиях без использования I выход II значительно ниже. Аналогично из C_6H_5Br получают дифенил, а из α-хлорнафталина соответствующий динафтил. Ю. П.

9Л130. **Способ получения изопропилбензола.** Черторижский А. В., Назаров П. С., Глазунова Н. Б. Авт. св. СССР 130041, 15.07.60.—Для более полного удаления каталитич. комплекса (КК) из алкилата, полученного при алкилировании C_6H_6 пропиленом в присутствии $AlCl_3$, продукт р-ции после освобождения от основного кол-ва КК в отстойнике пропускают через фильтр, нейтрализуют на анионитном фильтре и подвергают депропанизации с дальнейшей очисткой обычным путем. В качестве анионита рекомендуется применять смолу на основе меламина, напр., АН-1. Т. Кострома

9Л131. **Способ получения ксилолов.** Treszczanowicz Edward, Celler Witold, Popowicz Marian, Balcerzak Kazimierz. Sposób wytwarzani ksylenów syntetycznych. [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 42200, 19.09.59.—При контактировании толуола (I) и CH_3OH с катализатором (КТ) кислотного характера, промотированного TiO_2, V_2O_3 или WO_3, получают ксилол (II) и его метилзамещенные. Смесь I и CH_3OH в объемном отношении 10 : 1 пропускают над КТ состава (в %): P_2O_5 64, ZnO 6, бетонита 3, SiO_2 26, промотированного 1 вес.% TiO_2 и высушенного в вакууме при 220°. Р-цию проводят в газовой фазе под давл. 33 *ат* при 330° и скорости 0,25 *л* смеси на 1 *л* КТ в 1 час в течение 13 суток. Получают 20% метил-I, из которых 13% ксилольной фракции, содержащей 25% *n*-II и 6% высших метилзамещ. I. М. Гольдберг

9Л132. **Способ выделения *n*-ксилола из технических смесей.** Bratzler Karl. Verfahren zur Abtrennung von *p*-Xylol aus seinen technischen Gemischen. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 972036, 14.05.59.—*n*-Ксилол (*n*-I) выделяют из смесей его с *o*- и *м*-I и гомологами бензола (толуол, этилбензол и др.) двухступенчатым охлаждением. В первой стадии смесь охлаждают до т-ры, предшествующей выпадению кристаллов (от —10 до —45°) на двух- или многоступенчатой холодильной аммиачной машине. Охлаждение сопровождается введением газа, растворимого в смеси и имеющего т-ру сжижения от 20 до —100°, при нормальном давлении (SO_2, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 или другой углеводородный газ C_1—C_4). Газ вводят при нормальном или повышенном давлении. Вторую стадию проводят без дополнительного отвода тепла при адиабатич. испарении сжиженного растворенного газа (откачивание или снижение давления). Т-ра смеси при этом снижается до т-ры от —55 до —77°, что вызывает выпадение крупных кристаллов, которые отделяют фильтрованием, декантацией или другими способами. Полученные кристаллы расплавляют (используя теплый NH_3, циркулирующий в установке) и кристаллизуют повторно. Возможно также проведение процесса с предварительной отгонкой *o*-I и последующей дробной кристаллизацией *n*- и *м*-I при т-ре от —25 до —30°. Смесь, содержащую (в вес.%): 19 *n*-I, 47 *м*-I, 21 *o*-I, 13 гомологов бензола охлаждают до —40° и при охлаждении вводят C_3H_8 до увеличения объема смеси на $^1/_3$. После прекращения охлаждения сжиженный C_3H_8 отсасывают вакуумным насосом, что вызывает дальнейшее понижение т-ры до —70°. Выпавшие при этом кристаллы, отделяемые от маточного р-ра на нутч-фильтре, содержат > 65% *n*- и 35% *o*-I. При расплавлении кристаллов и повторении процесса кристаллизации получен *n*-I 96%-ной чистоты. Аналогичные результаты получены при отделении от смеси *o*-I дистилляцией и последующем охлаждении смеси

n- и *м*-I до —23° с добавлением C_4H_{10} до увеличения объема смеси на 1/4. При быстром отсасывании C_4H_{10} т-ра понижается до —40°. Выпавшие кристаллы отделяют описанным выше способом, содержание *n*-I 75% и *м*-I 25%. При неоднократном повторении процесса получен *n*-I 97%-ной чистоты с выходом > 80%. Приведена технологич. схема дробной кристаллизации.
Ю. Плотников

9Л133. Получение триалкилбензолов алкилированием. Slaughter John I., McCaulay David A. Production of trialkylbenzenes by alkylation. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2906788, 29.09.59.—1,3,5-триалкилбензолы (ТАБ), свободные от изомеров, получают р-цией C_6H_6 или других ароматич. углеводородов, содержащих ⩽ 2 C_1—C_5-алкильных заместителей, с C_2—C_4-олефинами в присутствии H_3PO_4 (1—10 объемов к-ты на 1 объем C_6H_6), содержащей 60—83 вес.% P_2O_5 и BF_3 при давл. 3,5—350 *ат* и т-ре от —73 до 150° в зависимости от применяемого олефина. Практически чистый 1,3,5-ТАБ (примесь изомеров < 2 вес.%) отделяют от продуктов р-ции перегонкой. Вместо H_3PO_4 можно применять другие фосфорные к-ты. Время контакта от 1 мин. до 25 час. в зависимости от применяемых реагентов и условий. Скорость введения олефина должна быть достаточно мала для предотвращения образования полимера, а кол-во олефина составляет ~3 моля на 1 моль C_6H_6. После завершения процесса кислотную фазу отделяют от углеводородной и из последней отгоняют 1,3,5-ТАБ. В H_3PO_4, содержащую 81,3% P_2O_5, пропускали BF_3 до полного насыщения, после чего смешивали ее с C_6H_6 (2 : 1) и медленно пропускали C_2H_4 (3 моля C_2H_4 на 1 моль C_6H_6) при 20°. Р-ция алкилирования 1,3,5-ТАБ протекала лишь при парц. давлении BF_3 в автоклаве ⩾ 35 *ат*. При времени р-ции 90 мин. 88% исходного C_6H_6 подвергалось алкилированию. Получена смесь, содержащая (в мол.%): 14 1,3,5-ТАБ (алкил-C_2H_5), 12 C_6H_6, 28 этилбензола, 19 диэтилбензола и 26 тетраэтилбензола и высшие алкилаты. При этом в смеси отсутствует изомерный 1,2,4-ТАБ. Получаемые 1,3,5-ТАБ являются ценными промежуточными соединениями для синтеза пластиков. Так, из 1,3,5-триэтилбензола дегидрированием получают соответствующий стирол. Высказываются предположения о механизме р-ции, идущей через стадию комплексообразования, и приводится схема проведения процесса.
Ю. П.

9Л134. Химический процесс [получение тетраалкилбензола]. Saffer Alfred, Landau Ralph. Chemical process. [Mid-Century Corp.]. Пат. США 2909575, 20.10.59.—1,2,4,5 - диалкилдиизопропилбензол (I), где алкил содержит 1—3 атома С, получают р-цией 1,3—2,5 молей алкилирующего агента с 1 молем диизопропилбензола (II) в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафтса при т-ре, зависящей от вводимого алкила от —40 до 120° для CH_3, 20—110° для C_2H_5, от —50 до 50° для *изо*-C_3H_7. Кол-во катализатора, напр. $AlCl_3$, также зависит от вводимого алкила (2—3% для CH_3, 5—6% для C_2H_5 и 8—10% для *изо*-C_3H_7). Время р-ции 0,5—50 час. (1—2 часа). Процесс можно проводить в среде инертного р-рителя, напр. нитропарафина. В стеклянный реактор с мешалкой, обратным холодильником, приспособлением для нагревания и охлаждения и трубкой для ввода газа загружают смесь состава (в вес. ч.): 50 $AlCl_3$, 1000 *n*-II, к которой постепенно прибавляют 25 ч. безводн. HCl и затем 270 ч. C_2H_4 (95%-ный газ). Смесь перемешивают ~2 час. при 75°. После окончания адсорбции газа $AlCl_3$ отделяют от смеси и промывают остаток 10%-ным р-ром Na_2CO_3, а затем водой. Углеводородный слой после отделения разгоняют. В основном в продуктах р-ции найден I (алкил-C_2H_5), т. кип. 255—259°. Кроме того, присутствуют небольшие кол-ва непрореагировавшего II и этил-II. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве алкилирующего агента CH_3Cl и C_3H_6. Получаемые I используют как промежуточные продукты, напр., для получения ароматич. к-т.
Ю. П.

9Л135. Получение дурола. Hendrickson Joe G., Wadsworth Francis T. Production of durene. [The American Oil Co.]. Пат. США 2906785, 29.09.59.—Дурол (I) 95%-ной чистоты получают конденсацией псевдокумола (II) с безводн. CH_2O (параформ III), взятым в кол-ве 2 моля II на 1 моль III в присутствии кислого катализатора [*n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (IV), H_2SO_4, BF_3, $ZnCl_2$ и др.], кол-во которого составляет 0,1—5 вес. ч. на 1 ч. III. При времени контакта 2—4 часа и 50—175° образуется дипсевдкумилметан (V), который отделяют от слоя IV и пропускают через слой твердого адсорбента, после чего подвергают гидрокрекингу (ГК) в присутствии H_2 на алюмомолибденовом катализаторе, содержащем 5—15 вес.% MoO_3, при 300—500° и давл. < 7 *ат*. Катализатор предварительно активируют в токе H_2 при 350—750°. Конечный I отделяют от продуктов ГК ректификацией. Фракцию нефти с т. кип. 168—170°, состоящую на 98% из II с примесью мезитилена и парафиновых углеводородов, контактируют в реакторе с III в соотношении 2 моля II на 1 моль III в присутствии безводн. IV (1 вес. ч. а 1 ч. II) при 100° и времени контакта 4 часа. После окончания конденсации верхний углеводородный слой, содержащий V и небольшое кол-во непрореагировавшего II, отделяют от нижнего кислотного слоя и пропускают через твердый сорбент (кизельгур, инфузорные земли), который содержит алюмосиликаты, при 50—150° для предотвращения кристаллизации V. Фильтрование V через сорбент повышает конверсию V в I и уменьшает степень дезактивации катализатора. Затем смесь вводят в ректификационную колонну, где от нее отгоняют непрореагировавший II, который возвращают в рецикл, а оставшийся V подвергают ГК на катализаторе, содержащем 9 вес.% MoO_3 на Al_2O_3, предварительно активированном при помощи H_2, CO, синтез-газа, водяного пара и др. при 450° и давлении H_2 5 *ат*. ГК проводят при 500°, давлении H_2 17 *ат*, молярном соотношении $H_2 : V = 1 : 1—20 : 1$ и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$. От продуктов р-ции затем ректификацией отделяют чистый I с примесью 2% *изо*-I. Полученный I может быть окислен в пиромеллитовый ангидрид, который при этерификации дает ценные соединения и используется как промежуточный продукт в синтезе пластиков. Приведена технологич. схема процесса получения I из II.
Ю. П.

9Л136. Получение дурола и псевдокумола. Hendrickson Joe G. Production of durene and pseudocumene. [The American Oil Co.]. Пат. США 2906786, 29.09.59.—Дурол (I) и псевдокумол (II) получают при гидрокрекинге продуктов конденсации (ПК) ксилолов (III) с CH_2O, имеющих 5 молекул III и 4 молекулы CH_2O на 1 молекулу ПК и средний мол. в. 550—600. Конденсацию формолитного типа проводят с катализаторами (КТ) типа Фриделя — Крафтса (H_2SO_4, HF, $AlCl_3$, BF_3 и др.) при соотношении 4 и более молей III на 1 моль CH_2O. После отделения КТ и отгонки непрореагировавших III смесь ПК разлагают на КТ гидрогенизации при 400—500°, давл. 3,5—70 *ат*, объемной скорости 0,1—10 час$^{-1}$ в присутствии 5—25 молей H_2 на 1 моль ПК. Перед гидрокрекингом смесь разбавляют равным объемом ароматич. р-рителя (C_6H_6, толуол, III) для уменьшения ее вязкости. Наиболее желательный КТ 5—15% MoO_3 на Al_2O_3 — готовят пропиткой или соосаждением. Перед гидрокрекингом КТ активируют H_2 или CO при 350—750°, что снижает изомеризующее действие КТ вследствие частичного восстановления Mo^{+6}. При гидрокрекинге смеси ПК III с CH_2O, имеющей средний мол. в. 570 (что соответствует 5 молекулам III, связанным четырьмя CH_2-мостиками) при 450°, объемной скорости 0,6 час$^{-1}$ и 7 *ат* над КТ, содержащим 9% MoO_3/Al_2O_3, при соот-

ношении 200 молей H_2 : 1 моль ПК, получена реакционная смесь (выход 78%) следующего состава (в вес.%): 21,4 I, 36 II. Кроме того, содержатся незначительные кол-ва толуола, III, мезитилена, *изо*-I, 22,3 непрореагировавших ПК, которые возвращают в процесс. Ю. П.

9Л137. Получение полиалкилбензолов. Toland William G., Jr, Williams L. G. Production of polyalkyl benzenes. [California Research Corp.]. Пат. США 2848509, 19.08.58.—Смесь ароматич. углеводородов, содержащую значительное кол-во изомеров ксилола (I), конденсируют с CH_2O в присутствии кислого катализатора (КК) и полученный диарилметан (II) гидрируют (3—40 молей H_2 на 1 моль II) в присутствии катализатора гидрирования (КГ) с объемной скоростью (в объемн. ч.) 0,1—10 (0,5—3) жидкого II на 1 *кг* в 1 час. При этом II расщепляется на ди- и полиалкилбензол с ⩾3 низшими алкилами в цикле, которые разделяют фракционированием. Лучшим КК является 40—100%-ная H_2SO_4, а лучшим КГ MoO (12%)/ /Al_2O_3 (получение см. пат. США 2432286, 2481824); используют также металлы групп VI-б, VII-б и VIII периодической системы, их окиси и сульфиды, на носителях с незначительной расщепляющей способностью (Al_2O_3 и силикагель высокой чистоты). Конденсацию проводят при т-рах от —1 до 149° (при повышении конц-ии H_2SO_4 т-ру р-ции понижают); в случае 50—70%-ной H_2SO_4 т-ра ~93—149°. Гидрирование проводят при ~343—482° (~357—427°) и давл. 17,5 *ат*. В смесь 700 *мл* 97%-ного *о*-I и 190 *мл* 67,5%-ной H_2SO_4, нагретую до ~128—132° (в трубосмесителе емк. 1,5 *л*, снабженном вводной трубкой до дна, нагревательным змеевиком, обратным холодильником и сепаратором для воды), вводят со скоростью 1 *мл* в 1 мин. 76 *мл* 37%-ного формалина, одновременно с такой же скоростью удаляют из сепаратора воду (всего 73 *мл* воды, содержащей 0,09 *г* CH_2O). Продукт р-ции (всего 912,3 *г*) разделяется на 2 слоя: органич. (680 *мл*) и водн. (190 *мл*), содержащий 66,8 вес.% H_2SO_4. Органич. слой промывают разб. едкой щелочью и водой и перегонкой получают 389,9 *г* *о*-I, 189,4 *г* ди-*о*-ксилилметана (III), т. кип. 218—222°/50 *мм*, и 21,8 *г* высокополимерного остатка; в р-цию вступило 99,7% CH_2O и 36,5% *о*-I. 146 *г* III пропускают со скоростью 1 *мл* в 1 мин. при одновременном пропускании H_2 (1,83 *л* в 1 час) через вертикальную трубку из нержавеющей стали (внутренний диам. ~16 *мм*), наполненную 49 *г* MoO/Al_2O_3 (в виде шариков диам. 330 *мм*), нагретую в Ag-ванне под давлением N_2 до ~399°. Продукт р-ции пропускают последовательно через конденсаторы, охлаждаемые льдом и твердой CO_2, получают 142,3 *г* в-ва, перегонкой которого получают 32,8 *г* *о*-I, т. кип. 142—147°, фракцию А (10 *г*), т. кип. 147—163°, фракцию Б (36,8 *г*), т. кип. 163—169°, и 55,2 *г* III. Согласно ИК-анализу, фракция А состоит (в об.%) из 3,5 *о*-I, 3,5 гемимеллитола, 0,1 мезитилена и 93 псевдокумола (IV) (96,3 от общего кол-ва ароматич. C_9-веществ). Конверсия III 62,2%, выход IV 70,8 мол.%. Я. Кантор

9Л138. Методы очистки фенолов. Joris George G. Processes for the purification of phenols. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США 2910511, 27.10.59.—При производстве фенола (I) и его метил- и галоидпроизводных расщеплением гидроперекисей соответствующих изопропилбензолов полученные фенолы после отгонки от них низкокипящих фракций перегоняют на колонне, содержащей активированный алюмосиликатный катализатор (АСК), в контакте с которым генетич. примеси превращаются в высококипящие соединения и вымываются фенольным орошением в низ колонны. I, содержащий 1% α-метилстирола (II), вводят в испаритель колонны, заполненной насадкой снизу до 1/2 и сверху до 1/3 ее части и АСК между слоями насадки. Давление в колонне 30 *мм* рт. ст., т-ра в испарителе 100—105°, в слое АСК 95—100° и в верху колонны ~95°. Флегмовое число 1 : 1 (по объему). Полученный I дает положительные результаты при испытаниях на растворимость в воде и щелочи. Тот же исходный I смешивают с 6,7% глины типа бентонита, обработанной H_2SO_4. Смесь перемешивают 1 час при 100° и перегоняют, получая I, выдерживающий испытания на растворимость в воде. Опыт повторяют в непрерывном варианте при времени контакта 10—15 мин., получают I, растворимый в щелочи. В колонне с АСК перегоняют *п*-крезол, содержащий 1% 4-метил-II. Т-ры соответственно 123, 118 и 113°, давл. 30 *мм* рт. ст. и флегмовое число 1 : 1. Полученный *п*-крезол не содержит 4-метил-II (по масс-спектрографич. анализу). Аналогично очищают *п*-фторфенол, содержащий 1% 4-фтор-II. Приведены схема колонны и описание ее действия. А. Мышкин

9Л139. Получение *бис*-фенолов. Bender Howard L., Conte Louis B., Jr, Apel Francis N. Preparation of *bis*-phenols. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2858342, 28.10.58.—К 1229 ч. фенола при 50—60° прибавляют 270 ч. NaOH, нагревают до 180°, воду отгоняют, прибавляют в течение 1 часа 176 ч. ацетона, кипятят при перемешивании 16 час., охлаждают до ~20°, подкисляют 6 н. HCl до pH 2—3, промывают водой, органич. слой перегоняют при 20 *мм* до 200°, остаток растворяют в равном кол-ве кипящего толуола, охлаждают до 20—25°, отфильтровывают и получают 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропан, выход 47,5%, т. пл. 155°. Аналогично получены 1-фенил-1,1-*бис*-(4-оксифенил)-этан, т. пл. 187,2°; 1-фенил-2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропан, т. пл. 216—218°; дифенил-*бис*-(4-оксифенил)-метан, т. пл. 296—298°; 1,1-*бис*-(4-оксифенил)-циклогексан, т. пл. 187°; 1,1-*бис*-(3-метил-4-оксифенил)-циклогексан, т. пл. 186—198°, и 1,1-*бис*-(3-хлор-4-оксифенил)-циклогексан, т. пл. 134—141°. И. Берлин

9Л140. Метилирование оксиароматических соединений. Gleim William K. T. Methylation of hydroxyaromatic compounds. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2909568, 20.10.59.—Метилзамещенные оксиароматич. соединения получают гидрированием оксиметилоксиароматич. соединений, имеющих OH-группу у ароматич. C-атома, при 50—200 *ат* и 100—225° в присутствии металлов группы Pt, нанесенных на твердый адсорбент. 124 *г* гваякола (I) смешивают с 405 *г* 10%-ного NaOH (после выпадения Na-соли I pH р-ра 9), добавляют 80 *г* 38%-ного CH_2O, перемешивают в течение 72 час. при ~20°, выливают на 1 *кг* льда, содержащего 75 *г* конц. H_2SO_4, отфильтровывают и сушат образовавшийся осадок, перекристаллизовывают его из смеси C_6H_6 + спирт и получают 75 *г* ванииллинового спирта, т. пл. 110—112°. 5 *г* полученного спирта растворяют в 450 *мл* CH_3OH и загружают во вращающийся автоклав емк. 1 *л* вместе с 50 *г* Al_2O_3, содержащей 0,375% Pt. Автоклав закрывают, вводят H_2 до 100 *ат*, нагревают до 160° и вращают в течение 5,5 часа. Из полученной смеси перегонкой выделяют 24 *г* креозола, т. кип. 220°. Аналогично из 310 *г* 2,6-диметоксифенола получают 80 *г* 2,6-диметокси-4-оксиметилфенола (II), т. пл. 128—129° (из C_6H_6 + сп.). 25 *г* II гидрируют в 300 *мл* CH_3OH с 25 *г* того же катализатора при 200 *ат* и 200° в течение 4 час., получают 15 *г* 2,6-диметокси-4-метилфенола (III), т. кип. 120—125°/ /0,5 *мм*, т. пл. 41° (после перекристаллизации). Гидрируя 55 *г* II в 500 *мл* CH_3OH с 10 *г* 5%-ного Pd на древесном угле при 160 *ат* и 160° в течение 5 час., получают 40 *г* III. 42 *г* 2,6-диоксиметил-4-метилфенола, полученного из *п*-крезола, гидрируют в 250 *мл* CH_3OH с 0,375% Pt на Al_2O_3 при 180 *ат* и 180° в течение 4 час., получают 15 *г* 2,4,6-триметилфенола, т. кип. 104—112°/15—20 *мм*, т. пл. 66—68°. Полученные соединения могут использоваться как антиокислители для различных органич. в-в, как антиозонанты для резин, а также как промежуточные продукты для синтеза

фармацевтич. препаратов, добавок к смазочным маслам и т. д. А. Мышкин

9Л141. Способ алкилирования в ядро ароматических соединений, содержащих гидроксильные группы. Stroh Rudolf, Seydel Robert. Verfahren zur Kernalkylierung von hydroxylgruppenhaltigen aromatischen Verbindungen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1044825, 27.05.59.—Ароматич. соединения, содержащие OH-группы, алкилируют в ядро в присутствии катализаторов по пат. ФРГ 944014 (см. РЖХим, 1957, № 20, 67199) и дополнительно — солей галоидоводородных к-т. В толстостенном сосуде нагревают 200 ч. фенола (I) и 2 ч. мелкораздробленного Al, добавляют 10 ч. тонкого порошка NaCl, нагревают до 220° и заканчивают C_3H_6. Через 35 мин. поглощено 160 ч. C_3H_6, выход 2,6-диизопропилфенола (II) 73,5%. При добавлении вместо NaCl 1 ч. $AlCl_3$ выход II 76,7%. При добавлении лишь $AlCl_3$ или NaCl (без Al) поглощение C_3H_6 начинается только при 340°, выход II $\leqslant$30%. При использовании одного Al выход II 60%. 200 ч. I, 2 ч. Al-стружки и 20 ч. NaCl нагревают при 200—220°, отводя выделяющийся H_2, закачивают постепенно 120 ч. *изо*-C_4H_8, получают 2,4-ди-*трет*-бутилфенол, выход 70%, т. пл. 56°. Увеличивая кол-во *изо*-C_4H_8, получают 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол, выход 76%, т. пл. 130—131°. При тех же условиях алкилируют крезол, получая 2,6-ди-*трет*-бутил-4-крезол, выход 52%, т. пл. 69—70°. Уменьшая кол-во *изо*-C_4H_8, получают 2-*трет*-бутил-*п*-крезол, т. пл. 54,5—55°. В аналогичных опытах с гидрохиноном получают соответственно 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон, выход 65%, т. пл. 213—214°, и *трет*-бутилгидрохинон, т. пл. 127—128°. Алкилируя при 340° 300 ч. I C_2H_4 в присутствии 6 ч. Ca и 30 ч. $CaCl_2$, получают 2,6-диэтилфенол (III), выход 33%. Без добавки $CaCl_2$ выход III 25%. В присутствии 1 ч. Al и 30 ч. $BaCl_2$ (кристаллич.) получают III и 2-этилфенол с выходами 37,3 и 10%. А. Мышкин

9Л142. Получение мономерных продуктов неполной конденсации фенолов с формальдегидом. Каминака Миодзи, Иосино Тоситаро, Наокава Хитоси. [Сумитомо бэкурайто кабусики кайся]. Японск. пат. 5712, 30.07.57.—300 г C_6H_5OH, 75 г $(CH_2O)_x$, где x — целое число, и 150 г C_4H_9OH нагревают 5 час. при 130°, р-р фильтруют, C_6H_5OH и C_4H_9OH удаляют в вакууме, остаток экстрагируют с помощью CS_2 и получают 110 г *о*-$HOC_6H_4CH_2OH$. Аналогично из 300 г C_6H_5OH, 108 г $(CH_2O)_x$, 30 г $CaCO_3$ и 150 г C_4H_9OH нагреванием при 130° в течение 2,2 часа получают 2,4-$(HOCH_2)_2$ C_6H_3OH. Обработкой *о*-$HOC_6H_4CH_2OH$ с помощью $(COOH)_2$ до pH 4,4 и последующим нагреванием при 130—150° в течение 3 час. получают $(2\text{-}HOC_6H_4)_2CH_2$, обработкой 4-$HOCH_2C_6H_4OH$ с помощью $(COOH)_2$ до pH 1,5 и последующим нагреванием, как указано выше, получают $(4\text{-}HOC_6H_4)_2CH_2$. Э. Тукачинская

9Л143. Производство алкенилароматических соединений. Bew Derik George, Whittfield Gordon Howard. Improvements in and relating to the production of aromatic alkenyl compounds. [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 846616, 31.08.60.—Ароматические третичные спирты дегидратируют над катализатором (КТ) в алкенилароматич. соединения, нагревая их от т-ры плавления спирта до 500° (предпочтительно при 200—350°) при пониженном давлении в атмосфере N_2. В качестве КТ используют γ-Al_2O_3, силикагель, фосфаты Al, B, Na. В качестве исходных спиртов применяют *м*-(*м*-I) или *п*-диизопропилбензол-α,α′-диол (*п*-I), α,α-диметилбензиловый спирт, α,α-диметил-*п*-метилбензиловый спирт и *п*-диизопропилбензол-α-ол. В трубку, содержащую 100 *мл* силикагеля и качестве теплоносителя и 200 *мл* γ-Al_2O_3, при 250° добавляют по каплям расплавленный в атмосфере N_2*п*-I (20,1 г) (т. кип. 280°/760 *мм*) в течение 1 часа в атмосфере N_2 (20 *л* в 1 час). *п*-Диизопропенилбензол (*п*-II) собирают в приемнике, после затвердевания продукт отделяют от воды, высушивают в вакууме, выход 79%, т. кип. 230°/760 *мм*, т. пл. 63—64° (из петр. эф.), бромное число 197 г/100 г. Из трубки извлекают метанолом 4,7 г *п*-I. Аналогично из *м*-I (т. пл. 135°) получают *м*-II, выход 80,3%, т. кип. 102°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5361, бромное число 197 г/100 г. Из смеси 198,9 г *м*-I и *п*-I, полученной окислением H_2O_2 70% *м*- и 30% *п*-диизопропилбензола, получают 128,1 г смеси *м*-II и *п*-II, выход 79%, т. кип. 102—120°/20 *мм*, бромное число 205 г/100 г. Алкенилароматич. соединения применяют в произ-ве красителей и полимеров. З. Полякова

9Л144. Способ совместного получения концентрированных изоамиленов и параизоамилфенола. Далин М. А., Бурмистров Е. Ф., Спивак Р. Е. Авт. св. СССР 129654, 1.07.60.—Способ совместного получения изоамиленов и параизоамилфенолов (I) заключается в алкилировании фенола (II) или его смесей с I изоамиленами (при весовом соотношении II : I = 1 : 4), содержащимися в пентанамиленовой фракции крекинг-газа в присутствии 0,5—1 вес.% H_2SO_4 с последующим деалкилированием образующегося алкилата при 200—210°. Условия алкилирования, проводимого в аппарате колонного типа с барботажем паров фракции через слой расплавленного II: т-ра 80°, давл. 1 *ата*, кол-во 100%-ной H_2SO_4 1,0%, скорость паров в свободном сечении колонны 1,0 *м* в 1 сек., насыщение алкилата 1,0 моль изоамиленов на 1 моль II. Условия деалкилирования, проводимого в аппарате типа грубой ректификационной колонны с кубом: т-ра куба $\leqslant$ 205°, время пребывания алкилата в кубе 15 мин., конечное насыщение — 0,6 моля изоамиленов на 1 моль II. Т. Кострома

9Л145. Способ получения простых эфиров арилалкилкарбинолов. Розанова Ю. М., Дорохова М. И., Михалев В. А. Авт. св. СССР 128456, 15.05.60.—Простые эфиры арилалкиларбинолов получают путем нагревания карбинолов в присутствии катализатора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Смесь 250 г фенилметилкарбинола, 300 *мл* ксилола и 1,5 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ кипятят 3 часа, отделяя воду при помощи сепаратора, снабженного градуированным приемником, с возвратом ксилола в реакционную смесь. По окончании р-ции (прекращение отгонки воды) смесь перегоняют в вакууме, получают 203 г ди-α-фенилэтилового эфира, выход 88%, т. кип. 152—154°/14,5—15 *мм*. Аналогично получают ди-α-(*м*-нитрофенил)-этиловый эфир, т. кип. 162—164°, т. пл. 87—92°, и ди-α-(*п*-нитрофенил)-этиловый эфир, т. пл. 188,5—189,5°. Т. К.

9Л146. Метод получения *п,п′*-диоксидифенилдиметилметана. Buser Karl, Schrader Otto. Verfahren zur Herstellung von *p,p′*-Dioxydiphenyldimethylmethan. Пат. ГДР 17984, 11.19.59.—*п,п′*-Диоксидифенилдиметилметан (I) получают конденсацией фенола (II) в сильнокислой среде в присутствии водоотнимающих средств с неочищ. ацетоном, который образуется при обработке каменного угля, бурого угля и серных масел и содержит меркаптаны. 1128 г чистого II конденсируют при 45—47° с 174 г ацетона, полученного гидрированием угля в присутствии 180 г конц. HCl и 114 г $CaCl_2$, избыток II удаляют перегонкой с паром, р-р нейтрализуют, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой до отрицательной р-ции на Cl-ион и сушат. Получают I, выход 95%, т. пл. 153—156°. Е. Р.

9Л147. Ортохиноны. Rocklin Albert L. O-quinones. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2920082, 5.01.60.—Тетрахлор- и тетрабромортохиноны получают окислением хлорированных и бромированных фенолов HNO_3 при т-ре от —20 до 120° (лучше 0—100°) в присутствии органич. р-рителя (насыщ. алифатич. или

ароматич. углеводороды и их хлор-, бром-, фтор-, нитропроизводные, кипящие ⩽ 200°). 100 *г* пентахлорфенола растворяют в 200 *мл* метиленхлорида, нагревают до кипения (41°) и при сильном перемешивании добавляют 40 *мл* конц. (68%-ной) HNO_3 в течение 2 мин. Перемешивание продолжают еще 15 мин., затем р-р охлаждают до 20° и осторожно добавляют 75 *мл* воды. Для удаления окислов азота через смесь продувают воздух, органич. слой отделяют, промывают водой, охлаждают до 10° и фильтруют, р-ритель отгоняют и получают 72 *г* неочищ. *о*-хлоранила (I), который очищают перекристаллизацией из CCl_4 (3 *мл* на 1 *г* I). Приведена таблица зависимости выходов I от природы р-рителей, т-ры, продолжительности р-ции, конц-ии HNO_3 и отношений реагентов. Аналогично получен *о*-броманил, выход 60%, 3-хлор-4,5,6-трибромбензохинон и 3-бром-4,5,6-трихлорбензохинон. В. Простякова

9Л148. Замещенные *α*-хлоризобутирофеноны. Kundiger Donald G., Ikenberry Ernest A. Substituted *α*-chloro-isobutyrophenones. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2855439, 7.10.58.—212 *г* $(CH_3)_2C(Cl)COCl$ прибавляют к дисперсии 133 *г* $AlCl_3$ в 509 *мл* C_6H_5Cl при 33—35°, через 3 часа продукт выливают в смесь льда с конц. HCl, органич. слой отделяют, водн.—экстрагируют эфиром; органич. продукт и эфирные экстракты объединяют, промывают разб. NH_4OH и водой, сушат, перегоняют и получают *α*,*п*-дихлоризобутирофенон, т. кип. 76—79°/0,5—0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5500. Аналогично при обработке C_6H_5Br анизолом и фенетолом получают *α*-хлор-*п*-бромизобутирофенон, т. кип. 95—97,5°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5695, *α*-хлор-*п*-метоксиизобутирофенон, т. кип. 113,5—116,5°/1,4 *мм*, и *α*-хлор-*п*-этоксиизобутирофенон, т. кип. 112°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5430. Полученные соединения применяются в качестве гербицидов, фунгицидов и промежуточных продуктов органич. синтеза. И. Берлин

9Л149. Процесс образования гидроперекисей. Closson Rex D., Ligett Waldo B., Kolka Alfred J. Hydroperoxidation process. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2868842, 13.01.59.—Способ получения гидроперекисей 1,4-диалкил- и 1,1,4-триалкил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (алкил содержит 1—18 атомов С) заключается в пропускании O_2 через эмульсию углеводорода в воде. Через эмульсию, полученную с помощью добавки стеарата Na, при 90° медленно пропускают O_2 в течение 3—12 час. и получают гидроперекиси (указаны углеводород, вес в *г*, объем воды в %, время р-ции в час., выход гидроперекиси в %): 1,2,3,4-тетралин (I), 20, 40, 6,4; 1-этил-I, 20, 40, 6, 6, 6; 1,4-диэтил-I, 17,5, 40, 12, 43; 1,1,4-триэтил-I, 20, 40, 6, 4, 2. Т. К.

9Л150. Усовершенствование в производстве гидроперекиси кумола. Perfectionnements à la fabrication de l'hydroperoxyde de cumène. [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1218577, 11.05.60.—Кумол (I) окисляют мол. O_2 при 110° в гидроперекись кумола (II) в жидкой гомог. фазе в присутствии щел. солей *α*-этилгексановой к-ты, напр. ее Na-соли (III). Для сравнения приведены данные по окислению I в присутствии различных щел. солей (перечислены щел. соли, кол-во *мг* соли на *кг* I, кол-во *мг* Na^+ на *кг* I, средняя скорость окисления, относительная скорость окисления, выход II производительность): Na_2CO_3, 185, 80, 6,0, 100, 94,8, 100; K_2CO_3, 140, 80, 6,9, 115, 90,2, 110; III, 288, 40, 11, 183, 89,9, 174; III, 72, 10, 7,8, 130, 93,3, 128; III, 36, 5, 7,3, 121, 93,9, 120. В присутствии Na-соли CH_3COOH, C_3H_7COOH, *изо*-C_3H_7COOH, *н*-$C_7H_{15}COOH$, *н*-$C_{11}H_{23}COOH$, $C_{17}H_{33}COOH$ средняя скорость р-ции того же порядка как для Na_2CO_3 и K_2CO_3, но их применение затруднительно вследствие того, что они образуют пену и не растворимы в I. Н. Кульбовская

9Л151. Способ получения органических веществ путем окисления. Tomiška Josef. Způsob výroby organických látek oxydací. Чехосл. пат. 89395, 15.04.59.—Органические в-ва получают окислением циклопарафинов, алкил- и арилциклопарафинов и алкилпроизводных ароматич. углеводородов O_2 или газами, содержащими O_2, в присутствии Pb-, Cu-, Co-, Mn- и Fe-солей галоидированных органич. к-т или их смесей в кол-ве 0,01—5%. Через тетралин, содержащий 0,18% Co в форме дибромстеарата, пропускают при 70° распыленный O_2. В течение 150—180 мин. протекает экзотермич. р-ция (необходимо охлаждение). Получают тетралон-1 (I) с выходом 50%. Повышение давления увеличивает скорость р-ции и выход I. Выход I увеличивают также применением дибромстеарата Cu. Аналогично окисляя *п*-ксилол, получают *п*-толуиловую к-ту, выход ~90%. А. Мышкин

9Л152. Способ получения хлорбензойной кислоты и ее производных. Watson Gordon, Johnson Frank, Gladden George William. Process for the production of chloro-benzoic acids and derivatives thereof. [Cocker Chemical Co. Ltd]. Англ. пат. 827422, 3.02.60.—Способ получения хлорбензойных к-т, содержащих > 2 атомов Cl в молекуле, заключается в хлорировании C_6H_5COCl в присутствии катализатора (хлориды Al и Fe, $SbCl_3$ и йод) до тех пор, пока вес продукта не увеличится вдвое по сравнению с весом продукта, полученного в результате присоединения 1 атома Cl (заканчивается хлорирование при 60°), и последующем омылении продукта р-ции в присутствии щелочи. 281 *г* C_6H_5COCl хлорируют в присутствии $FeCl_3$ в течение 26,5 часа; т-ра в процессе р-ции возрастает от 30 до 97°, скорость пропускания Cl_2 от 10 до 24. После увеличения веса продукта на 210 *г* р-цию заканчивают. Часть продукта гидролизуют разб. NaOH, катализатор отфильтровывают, а фильтрат подкисляют HCl, выделившийся осадок отделяют и сушат, получают трихлорбензойную к-ту, т. пл. 104—118°. 200 *г* продукта хлорирования фракционируют, выделяя хлорангидриды дихлор-, трихлор- и тетрахлорбензойной к-т, которые гидролизуют в соответствующие к-ты. Полученные к-ты используют для синтеза гербицидов. В. Вонсяцкий

9Л153. Очистка толуиловой кислоты. Grantham Richard L., Liu Chien. Purification of toluic acid. [Richfield Oil Corp.]. Пат. США 2894985, 14.07.59.—250 *г* смеси неочищ. толуиловых к-т (I) (80,4% I, 3,6% C_6H_5COOH и 16% нейтр. в-в), полученных окислением смеси ксилолов O_2-содержащим газом, экстрагируют 550 *мл* дистил. воды при 80—260° и получают белые кристаллы очищ. I. Приведена схема. И. Берлин

9Л154. Очистка терефталевой кислоты. Nesbitt Philip, Robertson John Skinner Macnab. Purification of terephthalic acid. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 816892, 22.07.59.—Раствор 24 *г* неочищ. терефталевой к-ты (I), полученной окислением на воздухе *п*-ксилола в присутствии $CoBr_2$ и $MnBr_2$ в качестве катализаторов, в C_6H_5COOH смешивают с 800 *г* C_6H_5COOH и расплавляют, затем нагревают до 250°, фильтруют, фильтрат охлаждают до 150°, получают 22,5 *г* I, которую промывают водой при 100° до полного удаления примесей C_6H_5COOH. И. Берлин

9Л155. Способ разделения терефталевой и изофталевой кислот. Frane Jaroslav. Způsob dělení kyseliny tereftalové od kyseliny isoftalové. Чехосл. пат. 89088, 15.03.59.—Терефталевую к-ту (I) отделяют от изофталевой (II) нитрованием смеси к-т в такой степени, чтобы пронитровалась только II и ⩽ 0,2% I. К 1 ч. смеси I и II при 0° и перемешивании добавляют 10 ч. нитрующей смеси (70% H_2SO_4 и 27% HNO_3). Р-цию проводят в течение 15 мин., отсасывают (или центрифугируют) осадок и промывают его 200 ч. горячей (99°) воды или 80 ч. CH_3OH, получая чистую I. 5-нитро-II выпадает из р-ра после охлаждения. А. Мышкин

9Л156. Способ получения эфиров терефталевой кислоты. Katzschmann Ewald. Verfahren zur

Herstellung von Terephthalsäureestern. [Chemische Werke Witten G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 970794; 1052975, 10.09.59.—Доп. к пат. 969994 (см. РЖХим, 1959, № 24, 87527). Пат. 1052975. Для снижения индукционного периода при окислении *n*-толуиловой к-ты (I), полученной окислением *n*-ксилола (II) O_2 или воздухом, предложено удалять гидроксильные соединения, образующееся при последнем процессе отгонкой, кристаллизацией или путем превращения их в простые или сложные эфиры. 1000 *г* продукта окисления II, состоящего из I с примесью $\sim 7\%$ терефталевой к-ты (III), промывают 1000 *мл* II и остаток этерифицируют 1000 *мл* метанола в присутствии 30 *г* H_2SO_4. Избыток метанола отгоняют, продукт отмывают от H_2SO_4, диметиловый эфир III отделяют фильтрованием и получают метиловый эфир I (IV) с гидроксильным числом 12. 2 *кг* полученного IV окисляют воздухом (1 *кг/час*) при 140° и в присутствии 0,2% Со-солей жирных к-т. Через 24 часа кислотное число (КЧ) смеси повышается от 2,6 до 3,9. IV обрабатывают 2,5 вес.% $(CH_3CO)_2O$ и далее окисляют, как указано выше. Через 6, 18 и 21 час КЧ смеси повышается соответственно до 29, 72 и 81.

Пат. 970794. Улучшение предложенного в основном пат. способа окисления II состоит в том, что образующуюся при окислении смесь к-т непрерывно удаляют из окисляемой массы. При дальнейшем окислении отделенной и этерифицированной смеси к-т образующиеся моноэфиры III также непрерывно удаляют из окисляемой смеси. Состав окисляемой массы поддерживают приблизительно постоянным путем возврата в нее освобожденной от к-т (или от моноэфиров) смеси и свежего II (или свежих эфиров). В реактор емк. 100 *л*, снабженный обратным холодильником с отстойником для образующейся воды, помещают 60 *кг* технич. II и 120 *г* Со-солей к-т с 6—10 атомами С. В нагретую до 130—140° смесь пропускают воздух со скоростью 1,5—2 *м³/час*. По достижении КЧ ~ 250 из массы ежечасно удаляют 60 *кг* продукта, охлаждают его до 20°, кристаллы отделяют и промывают их 8 *кг* свежего II. Получают 8 *кг* смеси к-т. Фильтрат (52 *кг*) вместе с промывным II непрерывно возвращают в реактор так, чтобы КЧ содержимого постоянно оставалось в пределах 200—280. Полученную I этерифицируют метанолом, избыток метанола удаляют, к образовавшемуся IV прибавляют 2 *г* Со-солей карбоновых к-т (на 1 *кг* IV) и продувают при 140° воздухом (скорость пропускания $\sim 1,5$ *л/мин* на 1 *кг*). Для окисления используют реактор емк. 100 *л*, который постоянно содержит 60 *кг* эфиров. По достижении КЧ смеси 100—150 из реактора непрерывно удаляют смесь, которая при охлаждении до 30° образует кристаллич. монометиловый эфир III (6 *кг/час*). Фильтрат вместе со свежим IV (6 *кг/час*) непрерывно возвращают в реактор. Способ пригоден также для окисления других ксилолов и толуиловых эфиров. М. Каплун

9Л157. Способ получения чистых метиловых эфиров терефталевой и изофталевой кислот. Katzschmann Ewald. Verfahren zur Hestellung von reinem Terephthalsäure- und Isophthalsäuremethylester. [Imhausen Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 970795, 10.09.59.—Доп. к пат. ФРГ 969994. Предложенный в основном пат. способ окисления *n*-ксилола (I) до терефталевой к-ты (II) пригоден также для окисления м-ксилола (III). Показано также, что при окислении смесей II с III образуются смеси, содержащие II и изофталевую к-ту (IV). После этерификации метанолом твердый диметиловый эфир II (V) отделяют и в фильтрате получают почти чистый диметиловый эфир IV (VI). В случае присутствия в исходной смеси *о*-ксилола образующийся диметилфталат отделяют от VI разгонкой. 1000 *г* технич. I (с содержанием 87% I) с 2 *г* Со-солей к-т с 6—10 атомами С обрабатывают воздухом (1,5 *л/мин*) при 125° (15 час.). Образующуюся воду удаляют из зоны р-ции. При охлаждении выпадает 450 *г* смеси (83% толуиловых к-т и $\sim 17\%$ бензолдикарбоновых к-т). 350 *г* смеси обрабатывают 1200 *г* CH_3OH, насыщают HCl (газом) (или прибавляют 15 *г* конц. H_2SO_4) и массу кипятят 24 часа. V отделяют, избыток CH_3OH из фильтрата отгоняют, остаток нейтрализуют NH_3 или щелочью и смесь метилтолуилатов (300 *г*) окисляют при 140—150° воздухом в присутствии Со-солей карбоновых к-т. Массу охлаждают, отделяют твердые монометиловые эфиры дикарбоновых к-т (~ 140 *г*), промывают их CH_3OH и затем этерифицируют CH_3OH. Из продукта этерификации выделяют 130 *г* V и после промывки его CH_3OH получают продукт с т. пл. 140,5°. Из фильтрата после отделения V удаляют CH_3OH и катализатор этерификации, остаток (15 *г*) фракционируют в вакууме, кристаллич. отгон промывают метанолом (или кристаллизуют из спирта) и получают ~ 9 *г* VI, т. пл. 65—67°. VI можно выделить из остатка после удаления V также и путем кристаллизации. М. Каплун

9Л158. Производство *бис*-(2-оксиэтил)-терефталата путем переэтерификации. Hurt David Morris, Pieper Archie Hamilton. Production of *bis*(2-hydroxyethyl) terephthalate through ester interchange. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2905707, 22.09.59.—*Бис*-(2-оксиэтил)-терефталат (I) получают каталитич. переэтерификацией диалкилтерефталата $C_6H_4(COOR)_2$ (II), где R — алкил, содержащий $\leqslant 3$ атомов С (преимущественно CH_3), этиленгликолем (III). С целью уменьшения выхода побочных продуктов, главным образом полигликолей, процесс проводят непрерывным способом в колонне или системе колонн. В верхнюю часть колонны (т-ра 150—190°, преимущественно 160°) вводят жидкие II, III и р-р катализатора (КТ) [соединения Li, Na, K, Ca, Be, Mg, Cd, Al, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb, Pt, Pd, La, Ce, Ti, Ge, преимущественно $Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$] в III; в нижнюю часть (т-ра 200—235°, оптимальная $\sim 212°$) подается парообразный III. Общее кол-во вводимого III 1,5—3,0 моля на 1 моль II; расход КТ 84—210, преимущественно 120—130 *г* на 1 *т* II, считая на металл. Пары III и ROH выводят из верхней части колонны и подвергают ректификации; III рециклизуют. Образующийся I попадает в сборник, где при 200—245° (обычно 220—240°) его освобождают от III. Конверсия II в I $> 99,5$ мол.%; I содержит < 2 вес.% полигликолей. I применяют для приготовления прозрачных смол, способных хорошо вытягиваться. Приведена схема установки для получения I. Н. Майер

9Л159. 3-алкоксифталиды. Wheeler Donald D., Goung David C. 3-alkoxyphthalides. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2863877, 9.12.58.—Соединения ф-лы (I), где R — высший алифатич. радикал с 12—18 атомами С, получают взаимодействием фтальальдегидной к-ты (II) со спиртами при 15—150° (до —130°). Смесь 60,6 *г* $C_{16}H_{33}OH$ и 37,5 *г* II нагревают 2 часа при 120° (затем переносят в 600 *мл* воды, образующийся осадок отфильтровывают, промывают и сушат, получают 89,3 *г* 3-*н*-гексадецилоксифталимида (с выходом 95%), т. пл. 65—66,5°. Аналогично получены 3-*н*-тетрадецилоксифталид, т. кип. 214—218°/1 *мм*; 3-*н*-додецилоксифталид, мол. в. 318. Полученные фталиды используют в качестве пластификаторов и добавок к полимерам, кроме того, они обладают инсектицидным действием. Л. Стекольников

9Л160. Получение хлорангидридов. Carpino Louis A. Production of acid chlorides. [Research Corp.]. Пат. США 2845429, 29.07.58.—Первичные гидра-

зиды карбоновых к-т обрабатывают Cl_2 в присутствии HCl в инертной среде (нитроуглеводороды, хлоруглеводороды) или же действуют Cl_2 на хлоргидраты гидразидов органич. карбоновых к-т. Р-р 13,6 *г* $C_6H_5CONHNH_2$ в 200 *мл* теплого CH_3NO_2 (I) насыщают безводн. HCl, через смесь пропускают безводн. Cl_2 до растворения осадка ($\sim$ 30 мин.). I отгоняют на водяной бане при 25 *мм* рт. ст. Остаток (12 *г*, 85,5%) перегоняют через насадочную колонку (30 *см*) и получают 10 *г* (71,1%) C_6H_5COCl, т. кип. 87—88°/25 *мм*, $n^{22}D$ 1,5519. Аналогично получают *м*-$O_2NC_6H_4COCl$, который, не выделяя, превращают в *м*-$O_2NC_6H_4COOCNH_2$, выход 78,6%, т. пл. 137—139°. После одной кристаллизации из спирта т. пл. 139,5—140,5°, выход 62,5%; из *о*-$ClC_6H_4CONHNH_2$ готовят *о*-ClC_6H_4COCl, выход 74%, из *н*-$C_{11}H_{23}CONHNH_2$ (т. пл. 105—106°) в присутствии $CHCl_3$ получают *н*-$C_{11}H_{23}COCl$, т. кип. 143—148°/12 *мм*, выход 66,7%, анилид, т. пл. 90—91°; из *п*-$H_3COCOC_6H_4CONHNH_2$ (т. пл. 204—205°) получают *п*-$H_3COCOC_6H_4COCl$, выход 78,6%. Продукт без выделения превращен в *п*-$H_3COCOC_6H_4COOCH_3$, т. пл. 141—143°; из гидразида изоникотиновой к-ты (II к-та) получают хлорангидрид **II**, а из него — хлоргидрат этилового эфира **II**, т. пл. 164—165°, выход 70%. Р-р 14 *г* Cl_2 в 50 *мл* охлажд. твердой углекислотой $C_2H_5NO_2$ прибавляют за один прием к охлажд. твердой CO_2 суспензии $C_6H_5CH_2CONHNH_2 \cdot HCl$ в 200 *мл* безводн. $C_2H_5NO_2$. Смесь удаляют из охлаждающей бани и оставляют до начала бурной р-ции, выдерживают еще 2—3 мин. (т-ра возрастает до 0°) и поддерживают при 0° до завершения р-ции. Смесь, содержащую небольшой осадок хлоргидрата, охлаждают до —10° и пропускают 2—3 мин. Cl_2. Продукт выделяют, как указано выше. Получают 7,61 *г* (65,6%) $C_6H_5CH_2COCl$, т. кип. 98—99°/22 *мм*, $n^{24}D$ 1,5317. Аналогично получают *п*-$O_2NC_6H_4COCl$, т. кип. 96—97°/0,1 *мм*, выход 78,9%, т. пл. 71—73° (из петр. эф. с т. кип. 40—70°); из $(CH_3)_2CHCONHNH_2$ (т. пл. 102—103°) в среде CH_2Cl_2 + *изо*-C_3H_7COCl, выход 62,5%, т. кип. 90—91°; из *м*-$H_2N—NHCOC_6H_4CONHNH_2$ (т. пл. 226—230°) — *м*-$ClCOC_6H_4COCl$, который, не выделяя, превращают в *м*-$H_2NCOC_6H_4CONH_2$, т. пл. 282—284°, выход 71%. Поскольку $H_2NNHCO(CH_2)_2CONHNH_2$ нерастворим в I, его дихлоргидрат готовят отдельно, суспендируют в I и пропускают Cl_2. Получают $ClCO(CH_2)_2COCl$, т. кип. 90°/20 *мм*, охарактеризованный как $H_2NCO(CH_2)_2CONH_2$, т. пл. 232—234°. Метод не вызывает циклизации дикарбоновых к-т в их ангидриды, что имеет место при действии $SOCl_2$. Б. Фабричный

9Л161. Озонирование фенантрена и получаемые продукты. Bailey Philip S. Ozonization of phenanthrenes and products obtained thereby. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2851465, 9.09.58.—Перекиси ф-лы (**Iа—г**, где **а** $R = R' = R'' = H$, $R''' = CH_3$; **б** $R = R''' = CH_3$, R' = *изо*-C_3H_7, $R'' = H$; **в** $R = R' = H$, $R'' = R''' = CH_3$; **г** $R = R' = R'' = H$, $R''' = C_2H_5$) и соответствующие гидроперекиси (ГП) получают при озонировании фенантрена (II) и его моно-, ди- и триалкил, фенил- и других замещенных в среде безводн. алифатич. $C_1—C_{10}$-спиртов при т-ре от —100 до +30°. O_3-содержащий газ (1—10 вес.% O_3) пропускают через суспензию II в спирте со скоростью 1—500 *л* газа на 1 *л* суспензии в 1 час, что составляет 1—2 моля O_3 на 1 моль II. ГП, получаемые в р-ции, могут при стоянии давать I. 5,4 *г* II прибавляют к 125 *мл* безводн. CH_3OH и охлаждают смесь до —20°, чтобы получить суспензию II. Через суспензию пропускают смесь кислорода и озона (4 вес. % O_3) при —20° со скоростью 17 *л/час* до посветления р-ра (2 часа). При этом абсорбируется 1,1—1,2 моля O_3 на 1 моль **II**. Полученный р-р нагревают до $\sim$20° и выдерживают 12 час. Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием. Получают 6,4 *г* (80%) **Iа**, т. пл. 180—181°, дающего положительную пробу на перекисную группу (с KJ), но отрицательную на гидроперекисную (с тетраацетатом Pb). Аналогично получены **Iб** и **в**. При обработке р-ра, полученного после пропускания O_3, водой (200 *мл*) при перемешивании получают 5,7 *г* (75%) кристаллов ω-(2′-формил-2-бифенил)-ω-метоксиметил-ГП (**III**) с т. пл. 84—88°, разлагающейся при высокой т-ре. 1 *г* **III** обрабатывают 15 *мл* абс. спирта и выдерживают некоторое время. Получают **Iг**, т. пл. 156—157°. **I** используют для произ-ва 2,2′-диарилдикарбоновых к-т, в качестве катализаторов полимеризации виниловых соединений и как промежуточные соединения при синтезе пластмасс.

Ю. Плотников

9Л162. Способ получения *п*-нитроацетофенона. Neumann Jiří, Aunický Zdeněk. Způsob výroby p-nitroacetofenonu. Чехосл. пат. 89196, 15.03.59.—*п*-Нитроацетофенон (*п*-**I**) и смеси *о*- и *п*-**I** получают окислением нитроэтилбензола (**II**) воздухом при 150—155° в присутствии смеси абиетата Co (**III**) и абиетиновой к-ты (**IV**), содержащей 5—15% (лучше 10%) Co, необходимого для полной нейтр-ции **III**. 15,1 *г* *п*-**II**, в котором растворены 0,014 *г* смеси **III** и **IV** и 0,014 *г* перекиси бензоила, помещают в реактор, заполненный седлами Берля так, чтобы уровень жидкости не поднимался выше 1/3 высоты насадки. Реактор нагревают до 150—155° и пропускают 2 *л/мин* профильтрованного и высушенного воздуха. Ежечасно отбирают пробы для анализа на перекиси, кетоны и к-ты. Через 8 час. общая конверсия 27,6% и конверсия в *п*-**I** 19,8%. При р-ции со смесью *о*- и *п*-**II** (1 : 1) общая конверсия 28,55% и конверсия в **I** 19,03%. А Мышкин

9Л163. Новые производные хинонов и способы их получения. Henbest Harold Bernard. New quinone derivatives and a process for their preparation. [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 819654, 9.09.59.—Замещенные хиноны ф-лы $A(CR{=}CHNR'R'')_n$ (I), где A — остаток хинона, R = H или $C_1—C_5$-алкил, R′ — алкил или оксиалкил, R″ — алкил, оксиалкил, арилалкил, арил или R′ и R″ вместе с атомом N могут образовывать насыщ. гетероциклич. кольцо, n = 1 или 2, получают взаимодействием хинонов с альдегидами RCH_2CHO и вторичными аминами HNR′R″. Замещение атомов H в ядре хинона электроотрицательными группами, напр. атомами галоида или алкоксильными группами, повышает реакционную способность хинона к нуклеофильным реагентам. 0,73 *г* диэтиламина прибавляют к р-ру 1,23 *г* тетрахлор-*п*-хинона и 0,22 *г* перегнанного CH_3CHO в 200 *мл* бензола при 21°. Смесь перемешивают 10 мин., добавляют 0,5 н. H_2SO_4, хроматографированием над Al_2O_3 (50 *г*) частично упаренного бензольного слоя получают 1,22 *г* 2,3,5-трихлор-6-диэтиламиновинил-*п*-бензохинона, т. пл. 131—133° (из бзл.). Описано получение (даны в ф-ле I при A — остатке 2,3,5-трихлор-*п*-хинона, R — везде H, R′, R″ и n, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 1, 143—144; NR′R″ — морфолин, 1, 155—157; CH_2CH_2OH, то же, 1, 132—135; CH_3, C_6H_5, 1, 161—163; C_2H_5, C_2H_5, 2 (в положениях 3 и 6), 126—133; при A — остатке 2-дихлорнафтохинона: CH_3, CH_3, 1, 158—161; C_2H_5, C_2H_5, 1, 92—95; а также 3,5-дихлор-2-метокси-6-диэтиламиновинил-*п*-хинон, т. пл. 119—121° (из толуола + петр. эф.). Полученные соединения применимы как красители фотосенсибилизаторы, лекарственные средства.

М. Алексеева

9Л164. Способ получения производных гидрохинона. Marxer Adrian. Verfahren zur Herstellung neuer Hydrohinonverbindungen. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 334841, 31.01.59.—5,56 *г* 3,6-диэтокси-2,5-*бис*-(этиленимино)-*п*-бензохинона в 200 *мл* спирта восстанав-

ливают в течение 10 мин. в присутствии 3 *г* Ni Ренея и получают 3,6-диэтокси-2,5-*бис*-(этиленимино)-гидрохинон, т. пл. 118—119° (разл.). Можно проводить восстановление с помощью $Na_2S_2O_4$. 25,9 *г* 3,6-дихлор-2,5-*бис*-(этиленимино)-*n*-бензохинона (I) прибавляют к р-ру, содержащему 5,06 *г* Na, 300 *мл* спирта и 40 *г* CH_3SH, выдерживают 9 час. при ~20° и получают 3,6-*бис*-(метилтио)-2,5- *бис*-(этиленимино)- гидрохинон, т. пл. 163—164° (разл.). Аналогично р-цией I, C_2H_5SH, спирта и Na получают 3,6-*бис*-(этилтио)-2,5-*бис*-(этиленимино)-гидрохинон, т. пл. 153—156° (разл.).
И. Берлин

9Л165. Способ получения производных гидрохинона. Marxer Adrian. Verfahren zur Herstellung neuer Hydrochinonverbindungen. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 334842, 31.01.59.—Указанные соединения получают восстановлением бензохинонов. При восстановлении 3,5-дибром-2,6-*бис*-(этиленимино)-*n*-бензохинона (I) в CH_3COOH с Ni Ренея получают 3,5-дибром-2,6-*бис*-(этиленимино)-гидрохинон, темнеющий при 145°. При восстановлении соответствующих бензохинонов $Na_2S_2O_4$ получают 3,5-диэтокси- и 3,5-*бис*-(этилтио)-2,6-*бис*-(этиленимино)-гидрохиноны, т-ра плавления соответственно 275° (темнеет при 171—174°) и 128—130°. Последнее также получают при взаимодействии C_2H_5SH, I, Na и спирта.
И. Берлин

9Л166. Усовершенствование способа производства ароматических аминов. Preston Robert William Gunn, Stubbs Hubert William Dyson. Improvements in and relating to the production of aromatic amines. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 817142, 22.07.59.—4-алкил-, 4-арил- или 4-циклогексиламинодифениламины получают восстановительным алкилированием или арилированием N-нитрозо-4-нитродифениламина (I) (возможно замещенного арильными, алкарильными или аралкильными группами) в жидкой фазе алифатич. кетонами с 3—12 атомами С, циклогексанонами или альдегидами, при 100—180 и 30—300 *ат* в присутствии металлич. катализатора гидрирования (Pt/C, таблетированная под давл. ⩾ 2,4 *т/см²* Cu/Cr_2O_3, Cu/ZnO). Процесс можно вести непрерывно, возвращая в цикл ⩾ 50% продуктов р-ции для облегчения контроля т-ры. Объемная скорость подачи производного дифениламина 1 *моль/л* в 1 час. Р-р 54,4 *г* дифениламина в 800 *мл* C_6H_6 и 200 *мл* петр. эфира (т. кип. 60—80°) перемешивают при 2—4°, прибавляя в течение 20 мин. р-р 20 *мл* N_2O_4 в C_6H_6. Через 1 час смесь фильтруют, фильтрат пропускают через колонку (204 × 38 *мм*) с безводн. Na_2CO_3 для удаления окислов азота. Р-рители отгоняют, остаток промывают 100 *мл* CH_3OH, фильтруют и после перекристаллизации из CH_3OH получают 29,7 *г* I, т. пл. 129—130°. 15 *г* I и 30 *мл* ацетона обрабатывают в присутствии 30%-ной Pt/C H_2 под давл. 80—100 *ат* (3 часа при ~20° и затем 6 час. при 160° до прекращения поглощения H_2). К продукту р-ции прибавляют 100 *мл* ацетона, смесь фильтруют, фильтрат упаривают и получают 9,1 *г* (65%) 4-изопропиламинодифениламина, т. пл. 78—79°. Из 15 *г* I и 30 *мл* метилэтилкетона в присутствии 1 *г* 5%-ной Pt/C аналогично получают 4-*втор*-бутиламинодифениламин, выход 77,6%, т. кип. 166—172°/0,7 *мм*, т. пл. 44—48° (из петр. эф. с т. кип. 40—60°); из 26,4 *г* I и 335 *мл* циклогексанона в присутствии 1 *г* 30%-ной Pt/C — 4-циклогексиламинодифениламин, выход 78,9%, т. кип. 206—212°/0,8 *мм*, т. пл. 111—114° (из петр. эф. с т. кип. 80—100°). Преимуществом патентуемого способа является отсутствие введения в р-цию соединений, содержащих Cl или S, отравляющих катализаторы гидрирования, 4-изопропиламино- и 4-*втор*-бутиламинодифениламины являются антиоксидантами для бензинов.
Б. Фабричный

9Л167. Способ получения новых ароматических аминов. Jirou Marcel, Frey Jean-Marie. Nouvelles amines aromatiques et procédé pour leur préparation. [Cie Francaise des Matieres Colorantes]. Франц. пат. 1165628, 28.10.58.—Соединения ф-лы (I), где R = H, алкил, циклоалкил, арил или аралкил, R′ = H, алкил или арил, X — комплексообразующая группа (OH, COOH, OCH_3, O, CH_2COOH, SCH_2COOH), а X′ = H, галоид, алкил, алкокси-, циано-, нитро- или ациламиногруппа, получают конденсацией изоцианата RNCO при т-ре от —10 до +30° в среде 2 н. NaOH + ацетон с

NH_2, X, X′, $SO_2N(R')CONHR$ — I; X, X′, Y, SO_2NHR' — II; Z, X′, SO_2NHR' — III

сульфамидом ф-лы (II) или (III), в которых R, R′, X и X′ имеют вышеуказанные значения, Y — группа, способная замещаться на аминогруппу или образовать таковую (напр., галоид, ациламино-, фенилсульфониламино- или толилсульфониламиногруппа), а Z — кольцо, способное при омылении образовать одновременно окси- и аминогруппу в *о*-положении друг к другу (в частности оксазолоновое или метилоксазоловое кольцо), с последующим, по завершении конденсации, переводом Y в аминогруппу или омылением кольца Z. В качестве катализаторов р-ции конденсации применяют C_5H_5N, $(C_2H_5)_3N$, $(CH_3)_3N$, ZnO, CaO, $CaCO_3$. Можно также получать I, исходя из соответствующих нитро- или галоидпроизводных, с последующим восстановлением NO_2-групп и замещением галоидов на аминогруппы в продуктах конденсации. I применяют в качестве полупродуктов в произ-ве металлсодержащих азокрасителей. К охлажденному до 10° р-ру 21,9 *г* 2-нитро-4-сульфамидофенола в 100 *мл* 2 н. NaOH и 5 *мл* ацетона добавляют в течение 15 мин. при перемешивании 7,3 *г* C_2H_5NCO (т-ра смеси 10—15°), подкисляют р-р 36 *г* 30%-ной CH_3COOH и осадок отфильтровывают, промывают 200 *мл* воды и сушат, получают N-(3-нитро-4 - оксифенилсульфонил)-N′ - этилмочевину (IV), т. пл. 240—241°. 28,9 *г* IV вводят в течение 30 мин. при 80—85° и перемешивании в р-р 72 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 60 *мл* воды с т-рой 85°, перемешивают еще 1 час при 80°, подкисляют 65 *г* конц. HCl, фильтруют (80°), к фильтрату добавляют 12 *г* Na_2CO_3 (pH 6,5), осадок отфильтровывают, промывают 30 *мл* ледяной воды, сушат и перекристаллизовывают из воды, получают N-(3-амино-4-оксифенилсульфонил)-N′ - этилмочевину (V), т. пл. 168—169°, хлоргидрат, т. пл. 204—205° (разл.); этилацетат сольватирует V в молярном соотношении 1 : 3, т. пл. 108—107°. Аналогично получают 5-метил-6-N′-этилмочевино-N - сульфонилбензоксазолон, т. пл. 267—268°, гидролизуемый 10 н. NaOH в N-(3-окси-4-амино-6-метилфенилсульфонил)-N′ - этилмочевину, т. пл. 148—150°; N-(3-метокси-4-ацетиламино-6-метилфенилсульфонил)-N′-этилмочевину, т. пл. 264—265°, гидролизуемую 2 н. NaOH в N-(3-метокси-4-амино-6-метилфенилсульфонил)-N′-этилмочевину, т. пл. 194—195°.
Я. Кантор

9Л168. Способ получения фторанилинов. Ворожцов Н. Н., Рубина Т. Д., Якобсон Г. Г. Авт. св. СССР 126484, 1.03.60.—Фторанилин (I) получают действием водн. р-ров NH_4OH на фторхлорбензол (II) при нагревании причем на NH_2-группу замещается только Cl-атом II. Смесь 5,86 *г о*-II, 0,5 *г* CuCl и 50 *мл* 31%-ного водн. NH_4OH нагревают 6 час. при 250° во вращающемся автоклаве, экстрагируют по охлаждении эфиром (5 × 20 *мл*), объединенные вытяжки сушат над $CaCl_2$, отгоняют эфир и перегонкой остатка выделяют 3,1 *г о*-I, т. кип. 167—169°/745 *мм*; ацетильное производное *о*-I, т. пл. 81°. Аналогично, из 5,86 *г n*-II получают 3,7 *г n*-I, т. кип. 183—185°/760 *мм*; ацетильное производное *n*-I, т. пл. 150°.
О. Чернцов

9Л169. Способ получения аминов из органических галоидидов. Schade Hubert, Michl Vinzenz. Způsob výroby aminů z organických halogenidů. Чехосл.

пат. 89637, 15.04.59.—Амины получают из органич. галоидов и NH_3 или первичных и вторичных аминов, взятых в избытке, в присутствии р-рителя (вода), взятого в кол-ве 0,1—7 об.%. К 350 *л* жидкого NH_3 и 15 *л* воды в автоклаве при сильном перемешивании закачивают 126 *кг* $C_6H_5CH_2Cl$, нагревают смесь до 90°, через несколько часов добавляют 100 *л* 50%-ной щелочи, выводят избыточный NH_3, а остаток экстрагируют р-рителем (напр., триэтиламином) и разделяют образующиеся фазы. От верхней фазы отгоняют р-ритель и остаток перегоняют в вакууме, получая > 70 *кг* бензиламина (в остатке ди- и трибензиламины). Из 250 *кг* алкилхлорида с содержанием Cl 15—16% с 200 *кг* диметиламина и 20 *л* воды при 180—200° получают диметилалкиламин с содержанием N 3,8%. А. Мышкин

9Л170. Способ получения нитрилов с одновременным получением фенолов и синильной кислоты. Fuchs Walter, Glaser Fritz. Verfahren zur Herstellung von Nitrilen, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Gewinnung von Phenolen und Blausäure. [Deutsche Shell A.-G.]. Пат. ФРГ 1059897, 10.12.59.—При взаимодействии алифатич. или ароматич. амина с CO в присутствии катализатора (напр., γ-Al_2O_3, MgO, ZnO) при 480° и давл. 100 *ати* (300 *ати*) получают смесь нитрила, C_6H_5OH и HCN. Процесс проводят в аппаратуре высокого давления. В реактор помещают γ-Al_2O_3, вводят CO (давл. 300 *ати*, т-ра 480°) и $C_6H_5NH_2$ (I) (молярное отношение I : CO = 1 : 12); время контакта 1,5 сек. Продукт р-ции обрабатывают 10%-ной NaOH, добавляют эфир и отделяют органич. фазу от водной. Эфирный слой промывают водой и HCl, сушат $CaCl_2$ и перегоняют. Получают C_6H_5CN, выход 67%, т. кип. 84°/2 *мм*, и C_6H_5NH-C_6H_5, выход 4%, т. кип. 184°/20 *мм*. Водн. слой нейтрализуют CO_2, экстрагируют эфиром, экстракт сушат и после отгонки р-рителя получают C_6H_5OH (выход 21%). В водн. р-ре остаются Na_2CO_3 и NaCN. Е. Р.

9Л171. Способ получения тиокарбанилида. Ларионова А. С., Левченко Ф. Ф. Авт. св. СССР, 124432, 12.12.59.—Для устранения потерь CS_2 на побочные р-ции при получении тиокарбанилида (I) из анилина и CS_2 в качестве акцептора H_2S применяют $NaNO_2$ или смесь его с NaOH в соотношениях, обеспечивающих образование NH_3 и $Na_2S_2O_3$ в качестве побочных продуктов. В отсутствие NaOH I загрязнен серой. Добавка ОП-7 или ОП-10 (0,1—1,0%) увеличивает выход I. Смесь 300 *г* анилина, 600 *мл* водн. р-ров, содержащих 80 *г* $NaNO_2$ и 23,5 *г* NaOH и 137 *г* CS_2, нагревают до ~50° при перемешивании в автоклаве емк. 1,5 *л*. Далее т-ра повышается до 62—70° за счет теплоты р-ции. Смесь выдерживают 1,5—2 часа (давление повышается до 2 *ат*, а затем снижается), нагревают 90—100°, осадок I отфильтровывают и промывают. Выход 95—96%, т. пл. 149—150°. В присутствии 2—3 *г* ОП-10 выход I 97—98%. В отсутствие NaOH (59 *г* $NaNO_2$) выход I, загрязненного S, равен 92—93%. Н. Майер

9Л172. Способ получения замещенных меркаптометилбензамидов. Hellmann Heinrich, Haas Gerhard. Verfahren zur Herstellung von substituierten Mercaptomethylbenzamiden. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1059002, 26.11.59.—Соединения ф-лы $RCONHCH_2SR'$ (I), где R — арил, R′ — алкил, аралкил или арил, получают р-цией диалкиламинометилбензамидов ф-лы $R—CO—NH—CH_2—N(R'')_2$ (II), где R″ — алкил, содержащий 1—4 атома C, с алифатич., ароматич. или аралифатич. меркаптанами в присутствии каталитич. кол-ва твердой едкой щелочи или третичного амина в атмосфере инертного газа. 0,9 *г* C_4H_9SH, 1,8 *г* II (R = C_6H_5, R″ = CH_3) и 0,01 *г* порошкообразного NaOH в 80 *мл* бензола кипятят 6 час. в атмосфере N_2, отгоняют большую часть бензола, к остатку добавляют петр. эфир и выделяют 1,9 *г* I (R = C_6H_5, R′ = C_4H_9), выход 85%, т. пл. 56° (из петр. эф.). Аналогично получают I (указаны R, R′, т. пл. в °C): C_6H_5, C_6H_5, 67; C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, 82. Е. Разводовский

9Л173. Метод получения *n*-аминофенилсульфонил-N-алкилмочевины. Lautenberg Anatole, Zurini Michele. Verfahren zur Darstellung von p-Aminophenyl-sulfonyl-N-alkylharnstoffen. [Selectochimica Lautenberg Soc. An.]. Швейц. пат. 341812, 15.12.59.—Соединения ф-лы: *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCONHR$ (I), где R — алкил, получают взаимодействием щел. солей сульфаниламида (II) с алкилуретанами в среде этиленгликоля, его монометилового и моноэтилового эфира или пиридина. II растворяют в стехиометрич. кол-ве KOH или алкоголята K и 42 *г* полученной соли II кипятят с 30—35 *г* изопропилуретана (III) в 45 *мл* метилцеллозольва в течение 20 час. Выделившийся осадок растворяют в воде, отделяют от непрореагировавшего III, обрабатывают углем и с помощью HCOOH выделяют 43,7 *г* I (*изо*-C_3H_7-), выход 85%, т. пл. 137—141°. Аналогично получают I, R = *н*-C_4H_9, выход 87%, т. пл. 139—142°, I, R = *изо*-C_4H_9, выход 81%, т. пл. 174—176°. Е. Р.

9Л174. Получение борорганических соединений. Letsinger Robert L., Skoog Ivan H., Remes Nathaniel L. Preparation of organoboron compounds. [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2872479, 3.02.59.—Диарил- и диалкилборные к-ты ф-лы RR′BOH (I) (где R и R′ = алкил или арил) получают при р-ции соответствующих реактивов Гриньяра с $(RO)_3B$ (R = *изо*-C_4H_9) (II), где R = алкил или $ROBOCH_2CH_2O$ (R = *изо*-C_4H_9) (III). После кислотного гидролиза продуктов р-ции I выделяют и идентифицируют в виде производных с этаноламином (IV) или этиленгликолем, из последних затем гидролизом получают I. 207 *г* $C_{10}H_7Br$ в 350 *мл* эфира прибавляют к 29,2 *г* Mg в 500 *мл* эфира при слабом кипении эфира в атмосфере N_2. Образующийся осадок растворяют добавлением 300 *мл* C_6H_6 и полученный р-р прибавляют в течение 5 час. к 125 *г* II в 300 *мл* эфира при —60°. После выдерживания в течение ~12 час. смесь гидролизуют 10%-ной H_2SO_4, органич. слой смешивают при охлаждении с 42,7 *г* IV, осадок $(C_{10}H_7)_2BOCH_2CH_2NH_2$ (V) промывают 200 *мл* теплого 50%-ного спирта, выход 58%, т. пл. 205—206°. V нагревают в 50%-ном CH_3OH, подкисленном HCl, выливают в ледяную воду, белый осадок I (где R = R′ = $C_{10}H_7$, т. пл. 105—106°) перекристаллизовывают и сушат над 65%-ной H_2SO_4. Аналогично получают продукт р-ции C_6H_5MgBr с II — NH_3-производное, выход 23%, т. пл. 64—67°, из последнего получают производное с IV, выход 91%, т. пл. 189—190°, гидролиз которого дает $[(C_6H_5)_2B]_2O$, т. кип. 210—213°/1 *мм*, т. пл. 104—105°. Половину органич. слоя, полученного после разложения продукта р-ции 1,84 моля C_6H_5MgBr с 0,92 моля III, смешивают с 20 *мл* *н*-C_4H_9OH и 800 *мл* толуола и перегонкой в вакууме выделяют $(C_6H_5)_2BO$-C_4H_9, т. кип. 124—160°/2 *мм*, выход NH_3-производного 48,5% кислотный гидролиз производного с IV дает $(C_6H_5)_2BOH$, масло. Описано получение других I (даны R, R′ выходы в % производных с IV и этиленгликолем, их т. кип. и т. пл. в °C: 1) C_6H_5, $C_{10}H_7$, 75, — —, 225—228; 2) C_4H_9, C_4H_9, —, 47,4, 133—134/1 *мм*, —; 3) *изо*-C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}, —, 45, 146—146/0,5 *мм*, —. I используют для получения их алкильных эфиров, являющихся стабилизирующими добавками к смазочным маслам для операций при высоких давлениях, а также антикоррозионными стабилизаторами углеводородных масел. М. Николаева

9Л175. Способ получения арилсурьмяных кислот. Eimers Erich. Verfahren zur Herstellung von Arylstibonsäuren. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1064948, 3.03.60.—Арилсурьмяные к-ты образуются при разложении соответствующих двойных солей $SbCl_3$ и арилдиазония в присутствии катализатора — тяжелых металлов или их солей (Cu, CuCl, $FeSO_4$, $MnSO_4$). Двойные соли получают диазотированием ароматич. аминов в присутствии конц. водно-спирт. или соляно-

кислых спирт. р-ров Sb_2O_3 при 20°. 25,5 г *n*-хлоранилина растворяют в 50 *мл* конц. HCl (*d* 1,118) и 420 *мл* 96%-ного спирта, прибавляют профильтрованный р-р 35 *г* Sb_2O_3 в 200 *мл* конц. HCl и медленно добавляют (2 часа) при 20—25° р-р 14 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, перемешивают полчаса, вносят Cu_2Br_2, нагревают реакционную смесь 4 часа при 60°, после чего отгоняют спирт, одновременно добавляя эквивалентное кол-во воды, и подщелачивают р-р до pH 2. Выделившуюся к-ту отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 200 *мл* конц. HCl, р-р нагревают полчаса с активированным углем и фильтруют. К фильтрату прибавляют 100 *г* NH_4Cl и 800 *мл* конц. HCl, образовавшуюся комплексную соль отфильтровывают, промывают 500 *мл* конц. HCl, насыщенной NH_4Cl, и разлагают NaOH и льдом (pH 2). Образовавшуюся ***n*-хлорфенилсурьмяную** к-ту отфильтровывают, промывают водой и сушат при 70—80°, выход 36,2 *г* (64%).

Е. Разводовский

9Л176. Способ получения триалкилсилоксипроизводных ароматических углеводородов. Воронков М. Г., Шабарова З. И. Авт. св. СССР 125565, 15.01.60.— Триалкилсилоксипроизводные ароматич. углеводородов получают при нагревании гексаалкилдисилоксанов с фенолами в присутствии кислых катализаторов, напр. H_2SO_4 или бензолсульфокислоты, в условиях одновременной азеотропной отгонки образующейся воды. 13,8 *г* фенола, 65 *г* гексаметилдисилоксана (**I**) и 2 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят с обратным холодильником, снабженным водоотборной ловушкой, 20 час., собирают 3 *мл* воды, отгоняют избыток **I**, остаток фракционируют, получают $(CH_3)_3SiOC_6H_5$, выход 60%, т. кип. 175—178°, после дополнительной очистки т. кип. 87°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4789, $d^{20}{}_4$ 0,9261. Аналогично нагревают 22 *г* резорцина, 65 *г* **I** и 1 *г* бензолсульфокислоты 24 часа, выделяют 3 *мл* воды, после фракционирования получают *м-бис*-(триметилсилокси)-бензол, выход 59%, т. кип. 238°, $n^{20}D$ 1,4740, $d^{20}{}_4$ 0,9474.

Л. Волкова

9Л177. Способ получения смеси изомеров метил (диметиламинофенил) дихлорсилана. Михеев Е. П., Мальнова Г. Н. Авт. св. СССР 126496, 1.03.60.—Метил-(диметиламинофенил)-дихлорсилан (**I**, смесь изомеров) получают нагреванием эквимолярных кол-в CH_3SiCl_2H и $C_6H_5N(CH_3)_2$ в автоклаве при 260—280° в присутствии H_3BO_3. Смесь 1,3 моля CH_3SiCl_2H, 1,3 моля $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 0,306 *г* H_3BO_3 нагревают в автоклаве из нержавеющей стали емк. 540 *мл* при т-ре в автоклаве 270° до достижения постоянного давл. 89 *ат* (3 часа 40 мин.) После двух ректификаций (при нормальном давлении и в вакууме) реакционной смеси выделяют 60,85 *г* **I**, т. кип. 137,5—144,5°/6—7 *мм*, т. пл. ~40°.

Л. Макарова

9Л178. Способ выделения 1,8-нафтиламиносульфокислоты из реакционной смеси, содержащей 1,5-нафтиламиносульфокислоту. Haase Jaroslav, Pokorný Milič, Müller Rudolf. Způsob oddělení 1,8-naftylaminsulfokyseliny z reakční směsi s 1,5-naftylaminsulfokyselinou. Чехосл. пат. 89040, 15.03.59.— 1,8-нафтиламиносульфокислоту (**Iа**) выделяют из реакционной смеси, содержащей 1,5-изомер-(**Iб**) путем добавки к нейтр. водн. р-ру (при 80—100°) хорошо растворимых в воде солей **I** (напр., Mg или NH_4) свободной **Iб** в кол-ве, эквивалентном или меньшем содержащейся **Iа**. К р-ру 223 ч. **Iа** и 223 ч. **Iб** в виде Mg-солей в 5000 ч. воды при 90—95° и перемешивании добавляют 223 ч. **Iб**. Смесь кипятят 2—4 часа, охлаждают до 70°, отфильтровывают и промывают водой выделившуюся **Iа**. После сушки получают 221 ч. **Iа**, содержащей < 2% **Iб**. 2500 ч. р-ра, содержащего по 117 ч. Mg-солей Iа и Iб, нагревают до кипения, добавляют при перемешивании в течение ~0,5 часа 100 ч. 19,6%-ной H_2SO_4, перемешивают при кипении еще 2—4 часа и охлаждают до 70°. Получают 83 ч. чистой **Iа**. Маточный р-р нагревают до кипения, добавляют 50 ч. 19,6%-ной H_2SO_4 и перемешивают без нагревания в течение 24 час. Выделившийся осадок при 20° отфильтровывают и промывают водой, получают смесь 23,05 ч. **Iа и 23,1 ч. Iб**. К вновь нагретому до кипения р-ру добавляют еще 100 ч. к-ты и после охлаждения до 70° выделяют 82,2 ч. **Iб**, содержащей 0,8% **Iа**. Добавкой к 2500 ч. свежего р-ра того же состава 46,15 ч. полученной выше смеси I выделяют 104,2 ч. чистой **Iа**.

А. Мышкин

9Л179. Способ получения N-дигидро-1,2,2′,1′-антрахиноназина. Marval Eduard, Vacek Oskar. Způsob výroby N-dihydro-1,2,2′,1′-antrachinonazinu. Чехосл. пат. 89813, 15.04.59.—Описан усовершенствованный метод получения N-дигидро-1,2,2′,1′-антрахиноназина (**I**). Во вращающуюся печь помещают 160 ч. β-аминоантрахинона, печь при вращении нагревают до 220°, вводят смесь 220 ч. KOH, 84 ч. NaOH, 72 ч. CH_3COOK и 19 ч. $NaNO_3$, нагретую до 220°. Печь нагревают (при вращении) еще 30 мин., охлаждают водяным душем до < 50° и добавляют к смеси 4000 объемн. ч. воды. При 48° к р-ру добавляют 40 ч. $NaHSO_3$, охлаждают на воздухе до 42°, выделяют **I** и обрабатывают его обычным методом.

А. Мышкин

9Л180. Способ получения замещенных антрахинонов. Budziarek Richard, Coffey Samuel. Process for the manufacture of substituted anthraquinones. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 827563, 10.02.60.—α-Окси-β-нитроантрахиноны (**I**) получают р-цией антрахинонов, содержащих галоид, OH- или NO_2-группу в α-положении, с нитритом или комплексом нитрита со щел. металлом и к-той при 80—150° в смешивающемся с водой органич. р-рителе. 2 ч. 1-оксиантрахинона, 4 *г* $NaNO_2$ и 80 *г* диметилформамида перемешивают 6 час. при 150° до прекращения выделения N_2, прибавляют р-р 3,3 ч. C_6H_5COOH в 80 ч. **I** в течение 18 час., перемешивают 6 час. и выливают в 40 ч. 5%-ной водн. HCl. Осадок отфильтровывают, промывают и сушат, получают 1-окси-2-нитроантрахинон, т. пл. 194° (из β-этоксиэтанола). Аналогично получают 2-нитро-1,5-диоксиантрахинон, т. пл. 225°, 2-нитро-1-оксиантрахинон, т. пл. 194°, 2-нитро-5-бензоиламино-1-оксиантрахинон, т. пл. 246—248°, 2-нитро-5-*n*-толуолсульфамидо-1-оксиантрахинон, т. пл. 222°, 2-нитро-1,8-диоксиантрахинон, т. пл. 220°, 2,6-динитро-1,5-диоксиантрахинон, т. пл. 275°.

Е. Р.

9Л181. Получение производных малеинового ангидрида. Walker George Henry Francis, Bradbury Frank Raymond. Production of maleic anhydride derivatives. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 818192, 12.08.59.—Замещенные у N имиды галоидмалеиновых к-т общей ф-лы RNC(=O)CX=CXC=O (**I**), где X = Cl или Br, а R — алкил, циклоалкил или замещ. или незамещ. арил, получают действием первичного амина RNH_2 на дихлор- или дибброммалеиновый ангидрид в среде лед. CH_3COOH (**II**) в присутствии или отсутствие дегидратирующего агента [$(CH_3CO)_2O$ или P_2O_5]. Т-ра р-ции 75—118°, более высокая т-ра (80—118°) способствует получению более чистого продукта. В среде $C_6H_3Cl_3$ или других хлорбензолов при 70—80° р-ция не идет, а при 140—160° выходы **I** значительно меньше, чем в среде **II**. Р-р 18,25 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ в 50 *мл* **II** приливают при 100° к р-ру 41,75 *г* дихлормалеинового ангидрида в 150 *мл* **II**, затем смесь нагревают 20 мин. при 118°, охлаждают и выливают в ледяную воду. Осадок **I**, X = Cl, R = C_4H_9, отделяют и промывают эфиром. Выход 82,9%, т. пл. 38—41°. Аналогично получают другие **I** (указаны R, X, выход в %, т. пл. в °С): *n*-$CH_3C_6H_4$, Cl, 78,1. 193—194; C_6H_{11}, Cl, 33, 143; C_6H_5, Br, 55,4, 164 (из сп.); *n*-$CH_3C_6H_4$, Br, ~50, 174 (из сп.); C_6H_{11}, Br, < 30, 167—168. **I** применяют в фунгицидных составах и для других целей. Н. Майер

9Л182. Способ стабилизации альдегидов. Mydlil Jiří. Způsob stabilisace aldehydů. Чехосл. пат. 88693, 15.02.59.—Альдегиды стабилизируют добавкой 0,001—0,1% йодидов одно-, двух- и трехвалентных металлов или йодгидратов сильных органич. оснований. Чистый фурфурол (I), полученный нейтр-цией сырого I и перегонкой продукта нейтр-ции при 15 *мм* в инертном газе, помещают в бутыли из светлого стекла и хранят в затемненном помещении при $\sim 20°$ с добавкой или без добавки стабилизатора. Степень полимеризации образцов определяют по их окраске и кислотному числу (КЧ). Ниже приведены стабилизатор, время хранения образца (в сутках), конечные окраска (в мг J_2) и КЧ (начальные окраска и КЧ всех образцов 0 и 0,13): без стабилизатора, 240, 172 и 0,45; KJ, 240, 0,8—1,2 и 0,15; CuJ, 240, 0,8—1,2 и 0,15; йодгидрат этилендиамина (II), 30, 1,2 и 0,14. Показано, что KJ хорошо стабилизирует I при перегонке в присутствии Fe или Cu. Энантовый альдегид (III) и бензальдегид стабилизируется при хранении добавкой KJ, CuJ_2, FeJ_2, II и FeJ_3 (для III). А. Мышкин

9Л183. Внутримостиковые дилактоны и их получение. Sauer John C. Endo-bridge dilactones and preparation thereof. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2859220, 4.11.58.—Соединения ф-лы (I), где R и R′—H, галоидарил, алкоксиарил или насыщ. углеводородные остатки (последние могут содержать ароматич. заместители), существующие в *цис-* и *транс*-форме, реагируют с 1 и 2 молями сопряженного диена (с 4—10 атомами C и с 2 или 3 сопряженными связями) с образованием циклич. дилактонов, содержащих 1 или 2 внутренних мостика. Р-ции протекают при 75—225°. Диеновый синтез ускоряют р-рители [C_6H_6, толуол, диоксан, этилацетат (II) и другие]. Время р-ций > 10 час. (лучше 14—30 час.). I получают р-цией $RC \equiv CR'$ с CO в присутствии карбонила Co. В автоклав (емк. 400 *мл*) помещают 26 *г* C_2H_2, 200 *мл* ацетона и 1,5 *г* октакарбонила Co. Смесь нагревают 14—17 час. под давлением CO (1000 *ат*). Продукт фильтруют, твердое в-во экстрагируют 24 часа II и вытяжку оставляют кристаллизоваться. Кристаллы отделяют, сушат их при $\sim 20°$ и получают 20 *г* I(R=R′=H) (Ia), т. пл. 229° (из CH_3COOH). Из Ia можно выделить *цис*-Ia, т. пл. 240—248° и *транс*-Ia, т. пл. 230—237°. Ia при гидрировании над Pt в CH_3COOH дает пробковую к-ту. 8,4 *г транс*-Ia и 13,8 *г* 2-метил-5-изопропилциклогексадиена-1,3 нагревают до кипения (175°). Наступает экзотермич. р-ция. Массу оставляют на несколько дней, кристаллы отделяют, промывают их петр. эфиром и получают 1 : 1-аддукт (АД), т. пл. 168—175°. Аналогично синтезируют другие АД (указаны I, диен, соотношение диена и I в АД, выход в %, т. пл. в °C и максимумы ИК-поглощения в μ): *транс*-Ia, дивинил, 1 : 1, 75, 109,5 (из II + петр. эф.), 3,2, 3,4, 5,5, 5,6, 6,5; *транс*-Ia, 2,3-диметилбутадиен-1,3 (III), 1 : 1, 84, 153—154 (из II + петр. эф.), 3,4, 5,55, 5,65, 5,88, 6,48; *цис*-Ia, III, 1 : 1, 24, 174—178 (из II), 5,50, 5,65, 5,88, 6,48, 3,4 [при р-ции образуется также 53% АД с т. пл. 156° (из II), идентичного продукту р-ции *транс*-Ia с III]; *транс*-Ia, III, 2 : 1, 23 (конверсия 50%), 244 (из $CH_3COC_2H_5$), 5,62; *транс*-Ia, дивинил, 2 : 1, 14, 232 (из II или $CH_3COC_2H_5$), —; *цис*-Ia, III, 2 : 1, 11, 208—209 (из II), 3,45, 5,5, 5,7, 5,85, 6,1 [даны примеры синтезов в различных условиях и с использованием р-рителей (диоксан) и ингибиторов полимеризации (*n*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ и гирохинон)]. 2 : 1-АД синтезируют или непосредственно или из 1 : 1-АД. Смесь 0,72 *г* продукта р-ции *транс*-Ia с III (1 : 1) с 0,34 *г* гексаметилендиамина нагревают 1,5 часа в запаянной эвакуированной трубке. Получают гибкую смолу, которая не растворяется в ацетоне и диметилформамиде. Аналогично могут быть приготовлены другие полиамиды. Н. Маторина

9Л184. Способ получения аминофлуоресцеина I. Михайлов Г. И., Мизрах Л. И., Эршлер А. Б. Авт. св. СССР 129770, 1.07.60.—Аминофлуоресцеин (I) получают восстановлением NH_4-соли нитрофлуоресцеина H_2 или $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в присутствии катализатора скелетного Ni в водн. среде. 5 *г* нитрофлуоресцеина вносят в 100 *мл* воды, прибавляют 20—25% NH_3 до полного растворения, 15 *г* скелетного Ni и пропускают H_2 при интенсивном перемешивании до тех пор, пока цвет р-ра не станет светло-красным. Катализатор отфильтровывают, р-р подкисляют CH_3COOH до pH 5—5,5 и выделившийся осадок отсасывают, промывают водой и сушат при 110° до постоянного веса, выход I 70—75%. Т. К.

9Л185. Способ получения новых производных иминодиуксусной кислоты и их применение. Emr Antonin, Köbrl Jiří, Přibil Rudolf. Způsob přípravy nových derivátů kyseliny iminodioctové a jejich použití. Чехосл. пат. 89388, 15.04.59.—Производные иминодиуксусной к-ты (I к-та) получают конденсацией сульфонфталеинов, имеющих свободные 3- и 3′-положения с I и CH_2O в щел. среде. 1 ч. *o*-крезолсульфонфталеина суспендируют в 2,5 ч. спирта и 1,25 ч. воды, добавляют р-р, полученный из 0,75 ч. I, 1,25 ч. воды, 1 ч. 30%-ного NaOH и 0,67 ч. 36%-ного CH_2O [CH_2O может быть добавлен после перемешивания суспензии с р-ром I). Смесь выдерживают 24 часа, нагревают 7 час. при 70—90°, охлаждают, добавляют 1,25 ч. HCl (к-ты) и упаривают почти досуха при $\leqslant 40°$ (лучше в вакууме). Остаток растворяют в 11,7 ч. горячего спирта, фильтруют, охлаждают фильтрат и при быстром перемешивании добавляют его к 167 ч. эфира. Выделившийся сырой продукт отсасывают и вновь растворяют в спирте и осаждают эфиром. Получают 1,58 ч. (98%) 3,3′-*бис*-(дикарбоксидиметилиминометил)-*o*-крезолсульфонфталеина. Аналогично проводят р-ции с тимол-, *м*-крезол- и ксиленолсульфонфталеинами. Вместо CH_2O можно использовать другие альдегиды (напр., CH_3CHO). Полученные соединения являются индикаторами изменения конц-ии ионов металлов. А. Мышкин

9Л186. Способ получения замещенных 1,2,4-триоксанов. Bell Edward R., Payne George B. Substituted 1,2,4-trioxanes, and a process for the preparation thereof. [Shell Development Co.]. Пат. США 2853494, 23.09.58.—Новые замещ. 1,2,4-триоксаны получают обработкой ненасыщ. соединений H_2O_2 и альдегидом или кетоном в присутствии неорганич. надкислоты. 2 моля H_2O_2 прибавляют по каплям к смеси 1 моля циклогексена, 500 *мл трет*-C_4H_9OH и 3 *г* H_2WO_4, перемешивают, охлаждают, выдерживают 4 часа при 40° и 16 час. при $\sim 20°$, разбавляют равным объемом воды, экстрагируют 10 час. эфиром, экстракт промывают насыщ. р-ром $(NH_4)_2SO_4$, сушат, эфир отгоняют, перемешивают 24 часа со 100 *мл* ацетона, 500 *мл* петр. эфира и 100 *мл* 3 н. H_2SO_4, фазы разделяют, масляную фазу промывают водн. Na_2CO_3, сушат, перегоняют и получают 3,3-диметил-1,2,4-триоксапроизводное *транс*-декалина, т. кип. 50—52°/2 *мм*, выход 26%, $n^{20}D$ 1,4689. Получены другие производные триоксана. И. Берлин

9Л187. Способ получения пиперидинов. Spänig Hermann, Weickmann August. Verfahren zur Herstellung von Piperidinen. [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1059910, 10.12.59.—Пиперидины получают р-цией диальдегидов ф-лы $RCH(CH_2CHO)_2$ (I), где R — алкил, циклоалкил, аралкил, арил, с NH_3 или азотистыми основаниями, содержащими первичную NH_2-группу при 0—10° в водн. р-ре или органич. р-рителе с последующим гидрированием продукта р-ции в присутствии катализатора (КТ) при 20—

150° и 10—150 *ат*. К охлажд. до 10° водн. р-ру **I** (R = $= CH_3$), полученному нагреванием при 80° в течение 2 час. 426 вес. ч. α-этокси-γ-метил-α,β-дигидро-γ-пирана с 2160 вес. ч. воды и 1—2 вес. ч. HCl, быстро прибавляют при перемешивании и охлаждении 460 вес. ч. 25%-ного водн. NH_3. Смесь переносят в автоклав, добавляют 200 вес. ч. пасты Co Рэнея, нагнетают H_2 до давл. 100 *ат*, выдерживают при 20° до прекращения поглощения H_2 и затем т-ру повышают до 100—150°. После отделения КТ продукт р-ции перегоняют, дистиллят насыщают KOH и выделяют 150 вес. ч. гексагидро-γ-пиколина, т. пл. 125°. Аналогично получают N-(β-оксиэтил)-гексагидро-γ-пиколин, т. кип. 101°/18 *мм*. Е. Р.

9Л188. Стабилизация винилпиридинов. Schnitzer Anton M., Reusser Robert E. Stabilization of vinyl pyridines. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2857389, 21.10.58.—В качестве ингибиторов полимеризации винилпиридинов и их алкилзамещ. с числом атомов С в алкилах $\leqslant 12$ применяют феноксазины или их оксониевые соли, содержащие в бензольном ядре следующие заместители: OH, COOH, NH_2, $N(C_nH_{2n+1})_2$, где n = 1—5. В частности, для описываемых целей применяют хлорид 1,2-бензо-7-диметиламинофеноксазония, диметиламинооксидифеноксазонкарбоновую к-ту (I), сульфат 1,2-бензо-3-амино-7-диэтиламинофеноксазония, 2-амино-3Н-изофеноксазин-3-он, 2-окси-3Н-изофеноксазин-3-имин и другие соединения в кол-ве 0,01—5% к весу мономера. К 2-метил-5-винилпиридину (II), содержащему 5% воды, добавляют 0,6% I и кусочек железа, ампулу запаивают и нагревают 16 час. при 85°, после чего обнаруживают, что заполимеризовалось 1,09% мономера. При нагревании нестабилизированного II полимеризуется 25% мономера. А. Петрашко

9Л189. Способ получения гидразонов пиридинальдегида. Offe Hans Albert, König Hans Bodo. Verfahren zur Herstellung von Pyridinaldehydhydrazonderivaten. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1065417, 3.03.60.—Гидразоны пиридинальдегида получают р-цией солей щел. металлов или аминов дитиопиридинкарбоновой к-ты с производными гидразина, имеющими свободную NH_2-группу в спирт. р-ре. Смесь 10 вес. ч. дитиоизоникотинокислого калия, 5 вес. ч. фенилгидразина и 150 объемн. ч. абс. спирта кипятят 2,5 часа, затем охлаждают и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме, добавляют 100 объемн. ч. воды и нерастворившийся остаток перекристаллизовывают из 50%-ного CH_3OH, получают 4,0 вес. ч. фенилгидразонпиридиналя-4, т. пл. 178° (из CH_3OH). Аналогично получают тиосемикарбазон пиридиналя-4, т. разл. 240°. Е. Р.

9Л190. Получение эфиров никотиновой кислоты. Aries Robert S. Preparation of nicotinic acid esters. Пат. США 2861077, 18.11.58.—Пиридиндикарбоновые к-ты кипятят с алканолом, образующим азеотроп с водой (*н*-$C_6H_{13}OH$, *н*-$C_8H_{17}OH$, *втор*-C_4H_9OH), удаляя выделяющуюся воду. В случае низших спиртов (CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH) процесс ведут под давлением. 167 *г* цинхомероновой к-ты и 400 *г* *н*-$C_6H_{13}OH$ кипятят, перемешивая, ~30 час. Воду удаляют при помощи водоотделителя. Реакционную массу перегоняют через колонну под вакуумом (5—10 *мм* рт. ст.) при т-ре бани до 225°. Получают 280 *г* *н*-$C_6H_{13}OH$, 22 *г* промежуточной фракции, 158 *г* *н*-гексилового эфира никотиновой к-ты (I к-та) и 44 *г* остатка. Из 167 *г* изоцинхомероновой к-ты (II) и 400 *г* *н*-$C_8H_{17}OH$ через 24 часа получают 185 *г* *н*-октилового эфира **I**. 167 *г* **II** и 600 *г* *н*-C_4H_9OH кипятят несколько часов. Этерификация идет очень медленно. Обратный холодильник удаляют, нагнетают N_2 до 1,75 *ат* и смесь нагревают 5 час. до 180—190° (давление возрастает до 14—17,5 *ат*). После охлаждения до 100° давление спускают и отгоняют 300 *мл* *н*-C_4H_9OH и воды. К остатку добавляют 300 *г* *н*-C_4H_9OH и снова нагревают под давлением 5 час. при 180—190°. Перегонкой выделяют 133 *г* *н*-бутилового эфира I. Из 167 *г* II и 600 *г* *втор*-C_4H_9OH при 180—190° аналогично получают 138 *г* вторично-бутилового эфира I. 167 *г* цинхомероновой к-ты и 600 *г* абс. C_2H_5OH нагревают в автоклаве под давлением N_2 (начальное давл. 1,75 *ат*) 8 час. при 160—180°. Спирт и воду отгоняют до т-ры в массе 130°. К остатку прибавляют 600 *г* абс. C_2H_5OH, нагревают 8 час. при 160—180°. Перегонкой получают 132 *г* этилового эфира I, из кубового остатка выделяют I. Б. Фабричный

9Л191. Способ производства метилолмеламинов и алкилированных метилолмеламинов. Kun Kenneth A., Schmidlein Joseph A. Process for the manufacture of methylol melamines and alkylated methylol melamines. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2918452, 22.12.59.—Метилолмеламин (I) получают р-цией 1 моля меламина (II) с 6,5—20 (обычно 6,5—10) молями CH_2O (в виде параформа) (III) при pH 8—13 в присутствии 8—20% воды при непрерывном размешивании, поддерживая в начале процесса т-ру воды в рубашке реактора 40—70° (т-ра в массе бывает обычно на 10° ниже), а затем, когда начинается образование твердого продукта, снижая ее до 20 ± 5°. В целях предупреждения застывания реакционной смеси в виде сплошной монолитной массы, весьма затрудняющего ее выгрузку из реактора, рекомендуется разбавлять эту смесь в начале или в конце процесса бензолом, толуолом, ксилолом или другими инертными разбавителями, которые не растворяют **I**. Смесь 126 вес. ч. II, 222 вес. ч. 95%-ного III, 37 вес. ч. воды (т. е. 17% от веса всей массы), 20 вес. ч. 2 н. NaOH и 500 вес. ч. ксилола нагревают при 65° (в рубашке реактора). Через 10 мин. (перемешивание) образуется прозрачный р-р, а еще через 5 мин. выделяется твердый продукт. Т-ру массы понижают до 20° и суспензию I размешивают еще 20 мин., выход I 90% (на II). Описанный способ обеспечивает получение I в такой форме, которая не нуждается в предварительной дегидратации для переработки I в продукты его алкилирования. Алкилирование I C_1—C_4-спиртами насыщ. ряда для получения полностью алкилированных I ведут, действуя 20—50 (лучше 25—30) молями спирта на 1 моль I при 15—40° и pH < 3 (лучше 1—1,5). По окончании р-ции доводят pH до 8—10, что обеспечивает получение алкилированных I в мономерной форме. Продукты алкилирования выделяют, отгоняя из реакционной массы избыток исходных спиртов и р-рителя при 10—70°/5—250 *мм* (предпочтительно при 25—30°/20 *мм*) и заканчивая операцию отгонки после того, как основная масса летучих примесей будет удалена, при 80—90°. Применяя меньшие молярные кол-ва спиртов на 1 моль I, можно в тех же условиях получать алкилмеламины различной степени алкилирования. К суспензии I в ксилоле прибавляют 640 вес. ч. CH_3OH и 10 вес. ч. конц. H_2SO_4; через 10 мин. выдерживания при 20—30° образовавшийся р-р нейтрализуют $NaHCO_3$ до установления pH 8—10, фильтруют и фильтрат упаривают при 30—50°/20 *мм*. Из остатка (р-р метилированного I в ксилоле) чистое в-во выделяют обычными методами, выход (на II) 90%. Аналогично получают бутилированный I. Алкилированные I совместимы с многими алкидными смолами, а также с композициями алкидных смол с аминопластами, и способствуют улучшению свойств этих смол как средств для защитных покрытий. О. Чернцов

9Л192. Способ получения ненасыщенных эфиров циануровой кислоты. Schulze Horst. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Cyanursäureestern. Пат. ГДР 18104, 19.01.60.—Эфиры ф-лы $(ROCN)_3$ (I), где R — аллил и металлил, получают р-цией циангалогенида с ненасыщ. спиртами при 2—10° в присутствии большого избытка продукта р-ции в качестве разбавителя. 184,4 *г* $(ClOCN)_3$ суспендируют в р-ре 160 *г*

$(CH_2{=}CHCH_2OCN)_3$ (II) в 261,3 *г* $CH_2{=}CHCH_2OH$ при 2—10° и добавляют по каплям при энергичном перемешивании 300 *г* 40%-ной NaOH в течение 2 час., перемешивают 1 час, затем встряхивают с 500 *мл* горячей воды. Реакционная смесь разделяется на два слоя, верхний слой отделяют, встряхивают с 1100 *мл* горячей воды (40—50°) и дают возможность отстояться. Нижний слой II отделяют, промывают многократно водой, сушат $CaCl_2$ и отфильтровывают при 28°. Получают 380 *г* I (R — аллил), выход 92,3%, т. пл. 28°.
Е. Разводовский

9Л193. **Метод получения новых четвертичных аммониевых соединений ряда аминотриазина.** Albrecht Otto. Verfahren zur Herstellung neuer quaternärer Ammoniumverbindungen der Aminotriazinreihe. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 342960, 30.01.60.—Четвертичные аммониевые соединения ряда аминотриазина (I) получают р-цией эфиров, содержащих ⩾2 третичных N-атомов и полученных этерификацией или переэтерификацией аминоспиртами продукта конденсации I с CH_2O с эпихлоргидрином (II) при 100—200° и пониженном давлении в инертном р-рителе. Аминоспирты, содержащие связанную с N группу $(CH_2CH_2O)_nH$, где $n \geqslant 1$, получают р-цией первичного и вторичного алифатич., ароматич. и гетероциклич. моно- и диаминов, содержащих 8—40 (12—18) атомов С, с окисью этилена. 18 *г* гексаметилового эфира гексаметилолмеламина и 13,2 *г* N,N′-ди-(β-оксиэтил)-пиперазина нагревают 2 часа при 120—125° в атмосфере N_2, затем т-ру смеси повышают в течение 1 часа до 160° и в течение 2 час. до 205°, перемешивают 30 мин. при 200—205° и давл. 12 *мм*. 25 *г* полученного эфира и 5,9 *г* II нагревают 3,5 часа в токе N_2 при 100°, при этом образуется растворимое в воде и CH_3OH четвертичное аммониевое производное I, обладающее антистатич. действием. Е. Р.

9Л194. **Получение 3,7-дифенил-1,2,5,6-тетразациклооктатетраенов-2,4,6,8.** Pfleger Robert, Garthe Erich, Reinhardt Friedrich, Hahn Heinz-Günter. Verfahren zur Herstellung von 3,7-Diphenyl-1,2,5,6-Tetrazacyclooctatetraenen-(2,4,6,8). [Robert Pfleger]. Пат. ФРГ 1044093, 14.05.59.—Производные 1,2,5,6-тетразациклооктатетраена-2,4,6,8, замещ. в положениях 3 и 7 фенилом или замещ. фенилом, которые могут содержать в положениях 4 и 8 карбоксильные, карбалкоксильные или амидные группы, синтезируют восстановлением алкильных эфиров соответствующих α-диазобензоилуксусных к-т в α-гидразоны алкильных эфиров бензоилглиоксиловых к-т. Обработкой образующихся α-гидразонов к-той (соляная к-та или лед. CH_3COOH) получают 3,7-дифенил-4,8-дикарбалкокси-1,2,5,6-тетразациклооктатетраены-2,4,6,8, которые омыляют в соответствующие карбоновые к-ты. Эти к-ты могут быть декарбоксилированы или превращены в соответствующие хлорангидриды или амиды. Р-р 10,2 *г* метилового эфира α-диазобензоилуксусной к-ты в 100 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют в присутствии 100 *мг* $PdCl_2$ до поглощения 1500 *мл* H_2. Р-р фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме. Остаток отжимают на пористой тарелке и перекристаллизовывают из разб. CH_3OH. Получают 4,1 *г* (41%) α-гидразона метилового эфира бензоилглиоксиловой к-ты, т. пл. 102°. Р-р 0,5 *г* полученного гидразона в 5 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1 час, охлаждают и выпавшие кристаллы 3,7-дифенил-4,8-дикарбометокси-1,2,5,6-тетразациклооктатетраена-2,4,6,8 (I) перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH или C_6H_6. Выход 0,096 *г* (21%), т. пл. 248°. 0,5 *г* I кипятят 30—45 мин. с 45 *мл* CH_3OH, 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 20 *мл* воды. Выпавшие кристаллы растворяют в 20 *мл* горячей воды. Горячий р-р фильтруют и подкисляют 20 *мл* 7%-ной HCl, смесь кипятят 10 мин., охлаждают, отделяют осадок и промывают его сначала подкисленной HCl водой, а затем дистил. водой и сушат 30 мин. при 120°. Получают 422 *мг* (87%) 3,7-дифенил-4,8-дикарбокси-1,2,5,6-тетразациклооктатетраена-2,4,6,8 (II), т. пл. 269—270° (разл.). Нагреванием 3,7 *г* II с 20 *мл* $SOCl_2$ и обработкой бензольного р-ра, полученного дихлорангидрида NH_3-газом, получают 1,7 *г* (48%) диамида II, т. пл. 311—312° (разл.; из лед. CH_3COOH). 250 *мг* II и 2,5—3 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при ~90°, свободный от CO_2 р-р вносят в 40—50 *мл* воды. Осадок отсасывают, промывают водой и CH_3OH, высушивают 30 мин. при 120° и получают 165 *мг* (93%) 1,2,5,6-тетразациклооктатетраена-2,4,6,8, т. пл. 264° (из лед. CH_3COOH). Продукт возгоняется при давл. 0,1—0,2 *мм* рт. ст. и т-ре бани 220—230°. Получаемые соединения являются полупродуктами для синтеза лекарственных веществ.
Б. Фабричный

9Л195. **Оксазолины, пентоксазолины, *бис*-оксазолины и *бис*-пентоксазолины и способ их получения.** De Groote Melvin. Certain oxazolines, certain pentoxazolines, certain *bis*-oxazolines, and certain *bis*-pentoxazolines, and method of making same. [Petrolite Corp.]. Пат. США 2819250, 7.01.58.—Описан способ получения оксазолинов ф-лы (I), пентоксазолинов (II), *бис*-оксазолинов ф-лы A—R—A (III) и *бис*-пентоксазолинов Б—R—Б (IV), где А — остаток оксазолина I, Б — пентоксазолина II, R — остатки молекул продуктов конденсации (ПК) 3—5 молей C_4—C_{14}-*о*- (или *п*)алкилфенолов и 1—2 молей салициловой к-ты (V) с альдегидами, содержащими ⩽ 8 атомов С, в присутствии алкиларилмоносульфокислот, напр. C_{10}—C_{14}-алкилбензолсульфокислот, смеси ди- и трипропилнафталинмоносульфокислот и т. п., или их Na-солей. Строение ПК из 4 молей *п*-*трет*-амилфенола (VI), 1 моля V и 4 молей CH_2O (VII) и ПК из 2 молей V, 3 молей VI и 4 молей VII может быть условно представлено ф-лами (VIII, X — 2-окси-5-амилбензил) и (IX, X — 2-окси-3-карбоксибензил) соответственно, хотя остатки V могут занимать и другие положения. Смесь 656 *г* VI, 138 *г* V, 405 *г* 37%-ного р-ра VII, 700 *г* ксилола, 40 *мл* конц. HCl (к-ты) и 3 *г* додецилтолуолмоносульфоната Na нагревают при размешивании до 80—85° (начало экзотермич. р-ции), кипятят 5 час. при 100—105° и нагреванием ~до 150° отгоняют воду (за 1,5—2 часа), получая р-р ПК, содержащий ~45% ксилола; ПК представляет собою красновато-янтарную, непрозрачную, пластичную смолу. Даны примеры получения в тех же условиях других подобных смол конденсацией V и VII с *п*-*трет*-нонилфенолом, *п*-*втор*-бутилфенолом и *п*-октилфенолом и конденсацией VI, V и пропионового альдегида. I—IV получают известными способами р-цией моно-, ди- или поликарбоксилированных ПК с 1,2- или 1,3-аминоалканолами, напр., с $HOCH_2CH_2NH_2$, $H_2NCH_2CHOHCH_2CH_3$, $H_2NCH_2CHOHCH_2CH_2NHCH_3$ или др. Р-цию ПК с аминоалканолами ведут в ксилоле, сначала при т-ре ниже т-ры кипения амина, чем избегаются потери амина. Первая ступень р-ции, образование амида (образующаяся одновременно вода удаляется отгонкой) протекает в большинстве случаев при 165°. Дальнейший процесс циклизации амидов в I, II, III или IV завершается иногда при 170—210°, но обычно требует нагревания в пределах 200—250°. Смесь 127 *г* ПК, полученного из VI, V и VII (в молярных отношениях 3 : 2 : 5), 67 *г* ксилола и 18,3 *г* этаноламина нагревали около 9 час. при 150°, отогнав за это время около половины теоретич. кол-ва реакционной воды. После отгонки ксилола т-ра в массе повысилась до 200° и р-ция продолжалась еще ~20 час. при 200—205° до отгонки всего теоретически рассчитанного кол-ва воды. Аналогично проведены р-ции различных ПК с другими аминами (результаты представлены в

таблице). Продукты р-ций, представляющие собою обычно хрупкие, твердые смолы или, в немногих случаях, густые, вязкие жидкости или пластичные полутвердые тела, могут найти применение в различных процессах отделки натуральных и синтетич. текстильных материалов (напр., как наполнители, замасливатели, мерсеризующие или аппретирующие агенты, связующие в процессах крашения и т. д.), а так же как деэмульгаторы, средства защиты от коррозии или промежуточные продукты для получения (р-цией с окисью этилена или с ее смесями с окисями бутилена и пропилена) производных полиалкиленгликолевых эфиров, которые являются весьма активными средствами для разрушения водн. эмульсий нефти. О. Чернцов

9Л196. **Способ получения гетероциклических соединений ряда пиразола, изоксазола и пиримидина.** Сколдинов А. П., Протопопова Т. В. Авт. св. СССР 125253, 8.01.60.—Пиразол, пиримидин, изоксазол и их производные получают конденсацией β-алкокси-, β-ацилокси- или β-диалкиламиноакролеинов с NH_2OH, NH_2NH_2, гуанидином (I) и их солями. К р-ру 4 *г* β-ацетоксиакролеина (II) в 20 *мл* спирта добавляют р-р 4 *г* солянокислого семикарбазида и 5,4 *г* CH_3COONa, получая 4,1 *г* семикарбазона II (III) с т. пл. 172—173°. 3 *г* III и 30 *мл* 25%-ной HCl кипятят 1 час, смесь охлаждают, подщелачивают 25%-ным NaOH и экстрагируют эфиром. После очистки эфирных вытяжек углем, сушки K_2CO_3 и отгонки эфира получают 1 *г* пиразола, т. пл. 77°. Смесь 3,5 *г* β-метоксиакролеина (IV) нагревают на водяной бане с 4,5 *г* углекислого I. После прекращения выделения CO_2 смесь сушат в вакууме над P_2O_5 и экстрагируют горячим C_6H_6. Получают 2-аминопиримидин (V), выход 60%, т. пл. 123—124°. V также получают с 85%-ным выходом из β-диметиламиноакролеина при нагревании его в течение 2 час. на кипящей водяной бане с хлоргидратом I в абс. спирте в присутствии этилата Na или из β-бутилоксиакролеина и хлоргидрата I. К 1 *г* IV прибавляют р-р 0,7 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 8 *мл* воды и смесь встряхивают 8 час., после чего прибавляют насыщ. р-р $CdCl_2$. Получают двойную соль изоксазола и $CdCl_2$. Ю. П.

9Л197. **Реактор для проведения химических процессов в псевдоожиженном слое катализатора.** Морикава Киёси, Сиран Такаси, Одзаки Суй, Огасавара Садао. [Токё когё дайгаку тё]. Японск. пат. 411, 5.02.59.—Патентуется реактор с решеткой особого типа, который применяют для проведения р-ций в псевдоожиженном слое катализатора. При взаимодействии C_2H_2, NH_3 и H_2 при соотношении реагентов 1 : 2 : 1, т-ре 550—570° и атмосферном давлении в присутствии катализатора Al_2O_3 получают CH_3CN, выход 90%. Т. К.

9Л198. **Аппаратура для галогенирования газообразных олефинов.** Read William James, Clapp Daniel Brennan, Stephens Douglas Rosoman, Russell John Edward. Apparatus for conducting chemical reactions. [The Associated Ethyl Co. Ltd.]. Англ. пат. 804996, 26.11.58.—Предложен аппарат для проведения хим. р-ции, в котором стекающий вниз жидкий невязкий реагент противоточно контактируется с газообразным реагентом, в частности, для бромирования газообразных олефинов [напр., для бромирования C_2H_4 в $(CH_2Br)_2$]. Аппарат представляет собой стеклянную колонну, в которой расположены змеевики для удаления тепла р-ции и создания поверхности контакта. Предусмотрен автоматич. контроль хода р-ции. Приведены две схемы установки и два разреза элемента колонны. Р. Слуцкин

См. также: Получение C_2H_2 методом окислительного пиролиза 9М195. Изомеризация парафиновых углеводородов 9М281. Процесс алкилирования 9М283, 9М284, 9М285. Конденсация винилацетилена с кетонами 9Ж48. Окисление фурана в малеиновую к-ту 9Ж58. Получение ненасыщ. циклоалифатич. углеводородов 9М282. Сульфирование ароматич. соединений 9Ж11. Синтез диарилоксазолов 9Ж190. Синтез 2-меркаптобензтиазола-S^{35} 9Ж254. Синтез 2,5-диоксиметилпиридина 9Ж156. Получение дигуанидина 9Ж73. Изомеры триметилмеламина 9Ж178

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ *

Редактор *М. С. Козлова*

9Л199. **Современные успехи в химии синтетических красителей.** Venkataraman K. Recent progress in the chemistry of synthetic dyes. «F. R. I. News», 1959, 9, № 2, 46—50 (англ.).—Обзор. Библ. 11 назв. В. У.

9Л200. **Активные красители.** Torrents Camprubí G. Colorantes reactivos. «Ingeniería text.», 1960, 27, № 146, 409, 411, 413—415, 417, 419, 421, 423—425, 427 (исп.).—Обзор. Библ. 13 назв. В. У.

9Л201. **Успехи в химии красителей.** Йосида Д. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 11, 812—821 (японск.).—Обзор. Библ. 103 назв. С. Петрова

9Л202. **Исследование бензидинового желтого. Часть III.** Hasizume Kiyosi, Kasioka Akira, «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1960, 33, № 1, 10—13 (японск.; рез. англ.).—Синтезированы пигменты типа бензидинового желтого, содержащие Cl, CH_3, OCH_3, OC_2H_5, и изучено влияние заместителей на свойства полученных пигментов. Найдено, что цвет пигментов, содержащих заместители в пара-положении ацетоацетарилида, более глубокий, чем у орто-замещенных; цвет пигментов, содержащих бензидиновое производное с электроположительными заместителями, глубже, чем с электроотрицательными. Прочность к р-рителям и свету уменьшается при наличии электроположительных заместителей и увеличивается при введении электроотрицательных групп. Введение заместителей в основание больше сказывается на прочности к свету, чем замещение в арилиде. Часть II см. РЖХим, 1961, 8Л203. М. Козлова

9Л203. **Органические пигменты на основе производных трифторметиланилина как диазосоставляющей.** Хосокава К., Инукаи К. «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1960, 33, № 10, 441—446 (японск.; рез. англ.).—Синтезировано 16 азопигментов (АП) с применением производных трифторметиланилина как диазосоставляющих. Наблюдается влияние заместителей на цвет и светопрочность АП. 2- (I) и 3-трифторметиланилины (II) и их алкокси-, хлор-, нитро-, этилсульфонил и алкилсульфамидные производные диазотировались и сочетались с β-нафтолом. Полученные АП обладают окраской от яркой оранжево-жел. до кр. АП из 6-этилсульфонил-, 6-N-(диметилсульфамидо)-II и 4-хлор-I обладают хорошей прочностью к свету; у пигментов с алкоксильными группами светопрочность низкая. С. Попов

9Л204. **О получении и применении люмогена оранжево-красного II 4-(4'-диметиламинобензилиден)-2-фенил-оксазол-5-она.** Матвеев В. К. В сб. «Методы люминесцентн. анализа». Минск, АН БССР, 1960, 75—78.—Краткий обзор и характеристика существующих органич. люминофоров и люминесцентных материалов оранжево-кр. и кр. свечения. Предложен усовершенствованный метод получения (в атмосфере инертного

---

* В этом разделе для характеристики цвета приняты следующие сокращения: голубой — гол., желтый — жел., зеленый — зел., коричневый — кор., красный — кр., оранжевый — ор., розовый — роз., серый — сер., синий — син., фиолетовый — ф., черный — чер.

газа и в присутствии $ZnCl_2$ в качестве конденсирующего агента) люмогена оранжевого красного II 4-(4'-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазолон-5 с выходом 82% (вместо 65%). Библ. 18 назв. М. Козлова

9Л205. **Оптическиотбеливающие вещества.** Klusek Eugeniusz. Srodki optycznie bielące. «Techn. włókienn.», 1960, 9, № 10, 270—273 (польск.).—Обзор.

9Л206. **Строение нафтола AS-KN.** Исикава Н., Окадзаки М. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 10, 1849—1850, A 103 (японск.; рез. англ.).—Нафтол AS-KN, являющийся ценной азосоставляющей, дающей кор. и хаки тона на целлюлозных волокнах, подвергли щел. гидролизу и выделили в качестве продуктов гидролиза 1-нафтиламин и 2-карбокси-3-оксидибензфуран (I). На основании этого строение нафтола AS-KN рассматривают как 1-нафтиламид I, что подтверждено синтезом, УФ-спектром и характером выкрасок. М. Козлова

9Л207. **Полярометрическое титрование кислотных азокрасителей раствором бензидина.** Matrka Miroslav, Ságner Zdeněk. Polarometrická titrace některých kyselých azobarviv odměrným roztokem benzidinu. «Chem. průmysl.», 1960, 10, № 12, 638—639 (чешск.; рез. русск., англ.).—Предлагается метод непосредственного полярометрич. титрования красителей р-ром бензидина, при этом активным компонентом, дающим диффузионный ток, является краситель. Этот метод дает сравнительно точные результаты, прост и быстрее ранее применяемого редуктометрич. метода. Он применим и для других соединений, содержащих сульфо- и другие полярографическиактивные группы. М. Козлова

9Л208. **Полярографический контроль в производстве контактного антрахинона.** Фодиман З. И., Левин Э. С. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 10, 1088—1090.—Предлагается в произ-ве контактного антрахинона применять для контроля чистоты товарного продукта полярографич. метод, который в комбинации с хим. методами позволяет с достаточной точностью определять в антрахиноне кол-во примесей (антрацена, фталевого ангидрида). М. Козлова

9Л209. **Способ получения кобальтсодержащих моноазокрасителей.** Goebel Hermann, Glietenberg Eugen. Verfahren zur Herstellung kobalthaltiger Monoazofarbstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1063728, 4.02.60.—Доп. к пат. ФРГ 1056305 (см. РЖХим, 1961, 5Л208). Кобальтсодержащие моноазокрасители (КА) получают сочетанием диазотированных нитро-*о*-аминофенолов с 4-мочевинонафтолом-1 (I) и последующей обработкой полученного красителя в в-ве или на волокне Со-отдающими реагентами. КА пригодны для крашения шерстяных, полиамидных и полиуретановых волокон из нейтр. или слабокислой ванны в кор. цвета с очень хорошими прочностями. 15,4 ч. 4-нитро-2-аминофенола в 15 ч. HCl к-ты (*d* 1,3) и 150 ч. воды диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды и прибавляют при 10—15° к 20,2 ч. I в 100 ч. воды, 12 ч. NaOH и 50 ч. пиридина, краситель отфильтровывают и очищают повторным растворением. К 36,7 ч. полученного красителя в 2000 *мл* подщелоченной воды при 90° и размешивании прибавляют по каплям р-р Со-комплекса (15 ч. кристаллич. $CoSO_4$ в 250 *мл* воды при быстром размешивании приливают к 150 *мл* 25%-ного аммиака и тотчас прибавляют 5 *мл* 30%-ной H_2O_2), охлаждают до 30—35°, прибавляют NaCl, КА отфильтровывают и сушат. С. Нусбаумер

9Л210. **Азокрасители и их металлические комплексы.** Sureau Robert, Obellianne Pierre. Nouveaux colorants azoïques et leurs complexes métallifères. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1199729, 16.12.59.—Сочетанием соответствующих диазосоставляющих с 5-оксиаценафтеном (I) получают азокрасители общей ф-лы (II, где R — алкоксил, OCH_2COOH, окси- или карбоксильная группа; ядро *A* может содержать галоид, алкил, алкоксил, $SO_2NR'R''$, нитро-, ациламино-, алкилсульфонил- или морфолилсульфамидогруппу; R' и R'' = H, алкил, оксиалкил или алкоксиалкил). При последующей обработке II металлотдающими (Со или Cr) реагентами получают металлич. комплексы. II окрашивают в прочные кр. до чер. цвета. 15,4 ч. 100%-ного 5-нитро-2-аминофенола (III; IV 2-аминофенол) растворяют в 150 ч. воды и

OH N=N R A II

25 объемн. ч. конц. HCl, охлаждают до 5—10°, диазотируют 13,8 ч. $NaNO_2$ в 50 ч. воды, размешивают 20 мин., диазосоединение приливают к 14,8 ч. I в 500 ч. воды и 28 ч. NaOH (400 *г/л*), размешивают 2 часа и отфильтровывают краситель III→I. 6,7 ч. высушенного красителя растворяют в 300 ч. воды и 40 объемн. ч. 10%-ного NaOH, нагревают до 80°, приливают р-р кобальтотартрата Na [из 14 ч. ацетата Со, содержащего 5,6% Со, 4 ч. винной к-ты и 80 ч. NaOH (40 *г/л*)] и отфильтровывают Со-комплекс III→I, окрашивающий шерстяные волокна (ШВ) в прочный зеленовато-син. цвет. В 200 ч. $HCONH_2$ при 110° вносят 7,5 ч. формиата Cr, содержащего 8,65% Cr, и 6,7 ч. красителя III→I, размешивают 2 часа при 110°, охлаждают, разбавляют 1 н. HCl до полного осаждения Cr-комплекса и отфильтровывают комплекс III→I, окрашивающий ШВ в зелено-сер. цвет. Аналогично из I получают металлич. комплексы II (указаны заместитель в IV и цвета окрасок ШВ Со- и Cr-комплексами): 4-хлор-5-метилсульфамидо, фиолетово-син., син.; 4-нитро, фиолетово-кор., черно-сер.; 4-сульфамидо, красно-ф., темно-син.; 5-сульфамидо, сине-ф., индигово-син.; 4-изопропилсульфамидо, ф., син.; 4-хлор, ф., син.; 4-хлор-5-сульфамидо, фиолетово-син., синий. В. Уфимцев

9Л211. **Металлизуемые и металлсодержащие азокрасители и их применение в крашении.** Sureau Robert, Mingasson Georges. Nouveaux colorants azoïques métallisables et métallifères; application à la teinture. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1200358, 21.12.59.—Сочетанием диазотированных аминов с азосоставляющими получают металлизуемые и металлсодержащие азокрасители общей ф-лы (I, где A — остаток азосоставляющей, сочетающейся в орто-положении к окси- или аминогруппе; ядро *B* может содержать Cl, NO_2 или CH_3). В случае необходимости проводят последующую обработку в в-ве или на носителе (напр., на ткани) металлотдающими (Cr или Co) реагентами. I и их металлич. комплексы при-

N NHSO₂ B OH N=NA I

годны для окраски органич. р-рителей, лаков, полиграфич. и малярных красок, целлюлозной массы и крашения животных и синтетич. полиамидных и полиуретановых волокон. В 94 ч. α-аминопиридина и 500 ч. воды в течение 1,5 часа при 10° и размешивании вносят 130 *г* 4-хлор-3-нитробензолсульфохлорида, повышают т-ру до 20—25°, нагревают до 50°, размешивают 5 час. при этой т-ре, охлаждают, выдерживают 12 час., отфильтровывают и промывают 4-[сульфо-N-(пиридил-α)-амидо]-2-нитрохлорбензол (II), т. пл. 215° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). 50 ч. II размешивают в 125 ч. воды и 50 ч. 10 н. NaOH, кипятят 8 час., охлаждают и подкислением выделяют 4-[сульфо-N-(пиридил-α)-амидо]-2-нитрофенол (III), т. пл. 232—233°. 48 ч. кристаллич. Na_2S растворяют в 100 ч. воды и 10 ч. 10 н. NaOH, нагревают до кипения, вносят в течение ∼30 мин. 31 ч. III,

кипятят 2 часа, охлаждают, прибавляют 10 ч. ацетата Na, выделяют продукт постепенным прибавлением HCl (к-ты), отфильтровывают, промывают, вновь растворяют в 150 ч. воды и 15 объемн. ч. HCl (20° Bé), фильтруют, осаждают ацетатом Na, отфильтровывают и промывают 4-[сульфо-N-(пиридил-α)-амидо]-2-аминофенол (IV), т. пл. 219—220° (из водн. сп.). 5,3 ч. IV в 100 ч. воды и 5 ч. HCl 20° Bé диазотируют $NaNO_2$, диазосуспензию нейтрализуют $NaHCO_3$ и постепенно приливают к 3,4 ч. 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (V) в 50 ч. воды и 4 ч. 10 н. NaOH, осаждают CH_3COOH и отфильтровывают краситель IV→V. 2,25 ч. красителя размешивают в 100 ч. воды и 0,25 ч. 10 н. NaOH, нагревают до кипения, прибавляют 15 объемн. ч. р-ра хромотартрата Na, содержащего 10,4 *г/л* Cr, после комплексообразования охлаждают, высаливают NaCl и отфильтровывают Cr-комплекс IV→V, окрашивающий шерстяные волокна при pH 6—7 в ор. цвет. При применении 3 объемн. ч. ацетата Co, содержащего 59 *г/л* Co, получают Co-комплекс IV→V, окрашивающий в оранжево-жел. цвет. Аналогично получают I (указаны диазо- и азосоставляющие и цвета окрасок шерстяных волокон Cr- и Co-комплексами): IV, нафтол-2, ф., бордо; IV, ацетоацетанилид, красновато-жел., жел.; IV, 1-(*м*-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5, оранжево-кр., оранжево-жел.; IV, 1-ацетиламинонафтол-7, синевато-сер., красновато-сер.; IV, 3-окситионафтен, син., ф.; 5-[сульфо-N-(пиридил-α)-амидо]-2-аминофенол. (VI), нафтол-2, сине-ф., бордо; VI, V, ор., желтый.

В. Уфимцев

9Л212. Способ получения металлсодержащих азокрасителей. Zickendraht Christian. **Verfahren zur Herstellung von neuen metallhaltigen Azofarbstoffen.** [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 342678, 15.01.60.—Металлсодержащие (1 : 2) азокрасители (МА) получают обработкой красителя 5-сульфамидо-2-аминофенол (I 2-аминофенол) →1-фенил-3-метилпиразолон-5 (II) в щел. среде Co- или Cr-отдающими реагентами [$CoSO_4$, $(CH_3COO)_2Co$ или комплексные соединения Co с алифатич. оксикарбоновыми к-тами (молочной, гликолевой, лимонной и винной), комплексные соединения Cr с теми же к-тами и, кроме того, с салициловой и крезотиновыми к-тами]. МА пригодны для окраски шелка, шерсти и кожи, для крашения и печати полиамидных и полиуретановых волокон из нейтр. или слабокислой ванны в яркий кр. цвет. Окраски отличаются ровнотой, хорошими прочностями к мокрым обработкам и очень хорошей прочностью к свету. 18,8 ч. 5-сульфамидо-I замешивают в 200 ч. воды и 15 объемн. ч. 10 н. HCl и при 5—10° диазотируют 25 объемн. ч. 4 н. $NaNO_2$, р-р нейтрализуют содой и приливают к охлажд. льдом до 0° 17,4 ч. II в 14 ч. 30%-ного NaOH и 500 ч. воды, краситель высаливают NaCl, отфильтровывают, промывают разб. NaCl, растворяют в 1000 ч. воды и 8 ч. NaOH при 80°, прибавляют 100 ч. р-ра $CoSO_4$, содержащего 3,25% Co, размешивают при 70—80° 30 мин., фильтруют и высаливают NaCl МА, окрашивающий шерсть в коричнево-ор. цвет. К 37,0 ч. красителя в 1000 ч. воды и 4 ч. NaOH прибавляют 120 ч. р-ра хромсалицилата NaK, содержащего 2,6% Cr [362 ч. р-ра $Cr_2(SO_4)_3$, содержащего 7,2% Cr, кипятят с 138 ч. салициловой к-ты, добавляют 166 ч. 40%-ного NaOH, подщелачивают 37%-ным KOH по фенолфталеину и разбавляют водой до 1000 ч.], размешивают при кипении ~5 час., нейтрализуют CH_3COOH, высаливают NaCl и сушат МА, окрашивающий шерсть в ярко-кр. цвет (приведено крашение).

С. Нусбаумер

9Л213. Металлизуемые моноазокрасители и их применение в крашении. Sureau Robert, Mingasson Georges, Faysse Joël. **Nouveaux colorants monoazoïques métallisables et leur application à la teinture.** [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1194933, 13.11.59.—Сочетанием соответствующих диазотированных 2-аминофенолов (I) с 3-окситионафтенкарбоновыми к-тами получают моноазокрасители общей ф-лы (II, где ядро *A* может содержать также галоид, метил, метоксил или этоксил; ядро *B* может содержать галоид, алкил, алкилсульфонил, морфолилсульфонил, незамещ. или N-замещ. сульфамидную, ациламино- или нитрогруппу). Патентуются Cr- и Co-комплексы II, содержащие 1 атом металла на 2 молекулы азокрасителя. Присутствие карбоксильной группы в металлич. комплексах II сообщает хорошую растворимость в красильной ванне без потери сродства к волокну и понижения прочности к мокрым обработкам. II окрашивают в бордо, ф., син., сер., кор., оливковые, зел. и чер. цвета. Диазотируют 15,4 ч. 5-нитро-I, избыток к-ты нейтрализуют $NaHCO_3$, приливают понемногу к 20 ч. 3-окситионафтенкарбоновой-7 к-ты (III) и 8 ч. NaOH в 200 ч. воды, после сочетания нагревают в течение 30 мин. при 40°, оставляют на холоду, прибавляют $NaHCO_3$ или CH_3COOH для осаждения красителя, фильтруют и сушат. 3,6 ч красителя растворяют в 0,5 ч. 10 н. NaOH и 200 ч. воды, при кипении прибавляют 30 объемн. ч. хромтартрата Na, содержащего 1 атом Cr в 5 *л* р-ра, кипятят 2—3 часа до конца комплексообразования, высаливают 20%-ным NaCl, охлаждают и отфильтровывают Cr-комплекс 5-нитро-I→III, окрашивающий шерстяные волокна (ШВ) при pH 5,5—6 в зел. цвет. Аналогично при применении 6 объемн. ч. р-ра ацетата Co, содержащего 1 атом Co в 1 *л* р-ра, получают Co-комплекс окрашивающий в син. цвет. Аналогично получают металлич. комплексы II (указаны заместитель в I, азосоставляющая, цвет окраски ШВ Cr- и Co-комплексами): 4-хлор, 3-окситионафтенкарбоновая-6 к-та (IV), син., ф.; 5-нитро, 4-хлор-III, зел., син.; 4-нитро, III темно-оливковый, бордо; 4-хлор, III, син., ф.; 4-хлор-5-нитро, III, зел., син.; 4-хлор-6-нитро, III, син., син.; 4-метил-6-нитро, III, зеленовато-син., фиолетово-син.; 4-сульфамидо, III, сине-сер., ф.; 4-сульфоизопропиламидо, III, сер., ф.; 5-сульфамидо, III, сине-сер., сине-ф.; 4-хлор-5-сульфамидо, III, сине-сер., фиолетово-син; 4-нитро, IV, коричнево-сер., темно-ф.; 5-нитро, IV, зел., син.; 4-хлор-5-нитро,IV, зел., син.; 4-хлор, 4-хлор-III, фиолетово-син., ф.; 4-нитро, 4-хлор-III, нейтр. сер., фиолетово-коричневый.

В. Уфимцев

9Л214. Способ получения металлизуемых моноазокрасителей. Steinemann Willy, Wehrli Walter. **Verfahren zur Herstellung metallisierbarer Monoazofarbstoffe.** [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 340284, 30.09.59.—Металлизуемые моноазокрасители (МА) получают сочетанием диазотированного 2-аминофенолсульфофениламида общей ф-лы (I) с 1-ациламинонафтолом-7 (II нафтол-7) общей ф-лы (III). В указанных ф-лах X = H, галоид, низший алкил или нитрогруппа; Y = H, галоид, низшие алкил или алкоксил; Z = H, галоид или низший алкил; R — незамещ. или замещ. алкил, алкоксил, циклоалкил, циклоалкоксил, аралкил, аралкоксил или арил. МА окрашивают шерстяные волокна с последующим хромированием в сер. до сине-сер. цвета; окраски обладают хорошими прочностями к свету, валке, стирке и карбонизации. К 34,4 ч. 2-аминофенол-4-сульфо-N-(3′-сульфофенил)-амида (IV) в 150 ч. воды прибавляют 25 ч. 30%-ной HCl и при 0—5° диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$. Диазораствор при 0° приливают к 20,5 ч. 1-ацетиламино-II

4,4 ч. NaOH и 30 ч. соды в 200 ч. воды, размешивают несколько часов при 0—5°, нагревают до 40°, высаливают NaCl и отфильтровывают МА (описано крашение шерстяных волокон в сер. цвет). Аналогично из производных II получают МА (указаны диазосоставляющая, заместитель в II и цвет хромированных окрасок на шерстяных волокнах): IV, 1-карбэтоксиамино, сине-сер.; IV, 1-карбо-(β-этоксиэтокси)-амино, сине-сер.; IV, 1-бутириламино, сер.; IV, 1-оксиацетиламино, сер.; IV, 1-бензоиламино, сине-сер.; 2-аминофенол-4-сульфо-N-(4′-сульфофенил)-амид (V), 1-фенилацетиламино, сер.; V, 1-феноксиацетиламино, сине-сер.; V, 1-пропиониламино, сер.; V, 1-карбо-(β-этоксиэтокси)-амино, сине-сер.; 2-аминофенол-4-сульфо-N-(2′-метил-4′-сульфофенил)-амид, 1-карбо-(β-бутоксиэтокси)-амино, сине-сер.; 2-аминофенол-5-сульфо-N-(2′-метил-5′-сульфофенил)-амид, 1-(4′-хлорбензоиламино), зеленоватый сине-сер.; 2-аминофенол-4-сульфо-N-(2′-метокси-5′-сульфофенил)-амид (VI), 1-метилсульфонилацетиламино, сине-сер.; VI, 1-бутилсульфонилацетиламино, сине-сер.; 2-аминофенол- 4-сульфо- N-(2′,5′-дихлор-4′- сульфофенил)-амид, 1-сульфоацетиламино, сине-серый.

В. Уфимцев

9Л215. Способ получения азокрасителей. Lange Günter. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1060523, 17.12.59.—Водонерастворимые азокрасители (НК) получают сочетанием диазотированного амина, содержащего различные заместители, кроме SO_3H-, COOH- и OH-групп, с производными пирролидина общей ф-лы [I, где R = H, алкил, оксиалкил или ацил-

I

группа; R′ — галоид, алкил, алкоксил, ациламиногруппа, остаток мочевины или тиомочевины, которые могут находиться в орто- и (или) мета-положениях]. НК пригодны для крашения волокон и печати по тканям из ацетилцеллюлозы (АЦ), полиамидов (ПА) и полиэфиров; при этом на АЦ и ПА они дают одинаковый цвет. НК окрашивают в яркие чистые тона, обладающие хорошей прочностью к воде и обесцвечивающим газам. Диазотируют 16,8 *г* 2-метокси-4-нитроанилина (II; III анилин), фильтруют, приливают к смеси 16,8 ч. N-фенил-3-оксипирролидина (IV; V 3-оксипирролидин), 150 ч. воды, 100 ч. льда и 11 ч. 35%-ной HCl, добавляют 34 ч. водн. ацетата Na. НК II→IV отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакууме при 50° и получают 30 ч. темно-кр. порошка, окрашивающего АЦ и ПА в ярко-кр. цвет. Аналогично получены (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет окраски АЦ и ПА): 2-нитро-III, IV, ор.; 2-нитро-4-хлор-III, IV, ор.; 2-нитро-4-сульфамидо-III, IV, ярко-кр.; II, N-(3-толил)-V (VI), синевато-кр.; 2-хлор-4-нитро-III (VII), VI, красновато-ф.; 2,4-динитро-III (VIII), VI, ф.; 6-бром-VI (IX), VI, синевато-ф.; II, N-(2′-метокси-5′-метилфенил)-V (X), красно-ф.; VII, X, ф.; 4-нитро-6-оксиэтилсульфамидо-III (XI), X, синевато-ф.; II, гликолевый эфир IV (XII), кр.; VII, XII, синевато-кр.; VIII, XII, рубиново-кр.; XI, XII, рубиново-кр.; IX, XII, красновато-ф.; VII, N-(3′-хлорфенил)-V, синевато-кр.; II, N-фенил-3-ацетоксипирролидин, ярко-кр.; IX, N-(2′,5′-диметоксифенил)-V (XIII) син.; XI, XIII, ф.; VII, N-(3′-ацетиламинофенил)-V (XIV), синевато-кр.; VIII, XIV, ф.; 2-метилсульфонил-4-нитро-III, IV, рубиново-красный.

П. Шиканов

9Л216. Способ получения медьсодержащих полиазокрасителей. Nickel Horst, Suckfüll Fritz. Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Polyazofarbstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1058174, 5.11.59.—Медьсодержащие полиазокрасители (МК) получают сочетанием диазотированного 8-сульфо-(I) или 4,8-дисульфо-2-амино-6-нитронафталина (II) с алифатич., ароматич. или гетероциклич. азосоставляющими в орто-положение к енольной или фенольной группе. Затем полученный моноазокраситель окисляют в присутствии солей Cu с введением оксигруппы в положение 1 остатка I или II и образованием Cu-комплекса. Последний восстанавливают так, чтобы 2 молекулы красителя конденсировались друг с другом с образованием азо- или азоксигруппы. Р-ции можно проводить и в иной последовательности, а именно: а) сначала нитрогруппу нитромоноазосоединения восстановить до азо- или азоксигруппы, а затем подвергнуть окислительной обработке в присутствии солей Cu или б) нитрогруппу I или II восстановить до азо- или азоксигруппы, полученное соединение бисдиазотировать, сочетать и подвергнуть окислительной обработке в присутствии солей Cu. МК пригодны для крашения растительных волокон; окраски обладают хорошей светопрочностью. 30,4 ч. 3,6-дисульфонафтола-2 (III; IV нафтол-2) растворяют в 300 ч. воды, прибавляют 180 объемн. ч. 20%-ной соды, сочетают при 0—5° с диазосоединением из 34,8 ч. II, высаливают NaCl и отфильтровывают азокраситель II→III. Последний растворяют в 1000 ч. воды, приливают 140 объемн. ч. 20%-ного ацетата Na, подкисляют CH_3COOH до pH ~5,5, прибавляют 25 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 140 ч. воды, в течение ~200 мин. при 55—60° приливают по каплям 280 ч. 3%-ной H_2O_2, размешивают 1 час, высаливают NaCl и отфильтровывают Cu-комплекс азокрасителя 4,8-дисульфо-2-амино-6-нитронафтол-1 (V; VI нафтол-1)→III. Полученный комплекс суспендируют в ~1400 ч. воды, приливают 140 объемн. ч. NaOH (40° Bé) и 17,3 ч. глюкозы в 60 ч. воды, размешивают при ~50—70° до окончания конденсации, высаливают NaCl и выделяют МК, окрашивающий хлопковые волокна (ХВ) в син. цвет, с хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. Аналогично получены МК (здесь и далее указаны азосоставляющая и цвет окраски ХВ): 3,6-дисульфо-VI (VII) или 4-сульфо-IV, зеленовато-сер.; 3,8-дисульфо-VI, 4-сульфо-VI, 5-, 6- или 7-сульфо-IV, син.; 8-сульфо-IV, 2-фениламино-7-сульфонафтол-5 (VIII нафтол-5), 1-(4-сульфофенил)- (IX) или 1-(4′,8′-дисульфонафтил-2′)-3-метилпиразолон-5 (X), или 1-фенил-3-карбоксипиразолон-5, сине-сер.; 2-ацетиламино-7-сульфо-VIII или 8-этокси-3,6-дисульфо-VI, зеленовато-син.; 3-ацетиламино-7-сульфо-VIII, 1,8-диоксинафталиндисульфокислота-3,6 или 2-амино-1,7-дисульфо-VIII, сине-зел.; ацетоацетанилид, красновато-сер.; *п*-крезол или Cu-комплекс 2-амино-6-нитро-8-сульфо-VI (XI)→→VII (полученный из I и III), сер. Cu-комплекс нитромоноазосоединения V→III (полученный из 15,2 ч. III и 17,4 ч. II) и Cu-комплекс нитромоноазосоединения V→X (из 19,2 ч. X и 17,4 ч. II) размешивают в 1400 ч. воды, прибавляют 100 объемн. ч. NaOH (40° Bé) и 17,3 ч. глюкозы в 60 ч. воды, постепенно нагревают до 55°, размешивают ~20 мин. при 55—60°, после восстановительной конденсации охлаждают до 25°, высаливают NaCl, отфильтровывают, обрабатывают солями Cu и получают несимметричный МК, окрашивающий ХВ в красновато-син. цвет. Аналогично получают несимметричные МК: VII, зеленовато-син.; 5-сульфо-IV, син.; ацетоацетанилид или *п*-крезол, сине-сер.; смесь Cu-комплекс V→IX и Cu-комплекс XI→IX, сер.; смесь Cu-комплекс V→III и Cu-комплекс XI→VII, зеленовато-синий.

В. Уфимцев

9Л217. Способ получения полиазокрасителей и их медных комплексов. Exner Herbert-Joachim, Pütter Rolf. Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen bzw. deren Kupferkomplexverbindungen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1058173, 5.11.59.—Полиазокрасители (ПК) получают бисдиазотированием 1 моля S-двуокиси 2,7-диаминодибензтиофена (I дибензтиофен), содержащей оксигруппы или галоид в положениях 3 и 6, и последующим сочетани-

ем с 2 молями одинаковых или разных азосоставляющих, которые сочетаются в орто-положении к комплексообразующей группе и могут содержать другие азогруппы. Cu-комплексы получают обработкой ПК непосредственно или на ткани Cu-отдающими реагентами, при этом если имеется галоид в ядре диазосоставляющей, то он замещается на оксигруппу. ПК пригодны для крашения волокон хлопка и регенерированной целлюлозы; окраски обладают хорошими прочностями. 31,5 ч. S-двуокиси 2,7-диамино-3,6-дихлор-I (II) бисдиазотируют 13,8 ч. $NaNO_2$, диазораствор при pH 4—5 сочетают с 60,8 ч. нафтол-2-дисульфокислоты-3,6 (III), через некоторое время (для окончания сочетания) подщелачивают содой до pH 8—10 и прибавляют пиридин, дисазокраситель отфильтровывают, суспендируют в 800 ч. воды, прибавляют 50 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 50 ч. ацетата Na, кипятят 2 часа, устанавливают NaOH на pH 10—12, кипятят 6 час. и выделяют Cu-комплекс III ← S-двуокись 2,7-диамино-3,6-диокси-I → → III, окрашивающий в красновато-син. цвет. Аналогично получают Cu-комплексы ПК из II (указаны одна или разные азосоставляющие и цвет окраски хлопковых волокон): нафтол-1-дисульфокислота-3,8 (IV), IV, син.; III, нафтол-2-сульфокислота-6, красновато-син.; IV, 1-хлор-2-аминонафтол-5-сульфокислота-7, син.; нафтол-1-дисульфокислота-3,6 (V), 2-(3′-сульфофениламино)-нафтол-5-сульфокислота-7, син.; V, 1-(4′,8′-дисульфонафтил-2′)-3-метилпиразолон-5, фиолетово-син.; 1-ацетиламинонафтол-8-дисульфокислота-3,6 (VI), VI, син.; V, Cu-комплекс азокрасителя 4-хлор-2-аминофенол → 1,5-диоксинафталиндисульфокислота-3,7, синесер.; IV, Cu-комплекс азокрасителя 1-аминонафтол-2-сульфокислота-4 (VII) → 1,5-диоксинафталинсульфокислота-3, сине-сер.; V, Cu-комплекс азокрасителя VII → 2,3-диоксинафталинсульфокислота-6, сине-сер. 132 ч. 4,4′-диамино-3,3′-дихлордифенила растворяют в 500 ч. 40%-ного олеума, нагревают 2 часа при 80°, охлаждают, выливают на лед, отфильтровывают, суспендируют в воде, нейтрализуют NaOH, прибавляют 10 ч. соды, кипятят и отфильтровывают II; не плавится $< 350°$.

В. Уфимцев

9Л218. Улучшенный способ получения диазосоединений. Murray Humphrey Desmond, Royer Richard Penn. Improvements in or relating to diazonium compounds. [Ozalid Co. Ltd]. Англ. пат. 817001, 22.07.59.—Нерастворимые в воде диазосоединения предлагают получать адсорбцией растворимых в воде диазосоединений на суспензии тонкоизмельченного нерастворимого в воде в-ва, способного к катионному обмену (синтетические катионообменные смолы, природный и синтетич. алюмосиликат). Диспергируют 3 *г* природной глины в 50 *мл* воды, при перемешивании прибавляют 3 *г* хлористого *n*-диэтиламинофенилдиазония и 3 *г* лимонной к-ты в 50 *мл* воды, осадок отфильтровывают и промывают 3 × 15 *мл* 5%-ной лимонной к-ты и 10 *мл* воды от избытка диазосоединения, сушат и получают порошок, содержащий 13% диазосоединения. Аналогично из диазотированного 4-аминодифениламина получен порошок, содержащий 23% сульфата диазония.

Г. Коловертнов

9Л219. Медьсодержащие трисазокрасители и способ их получения. Jirou Marcel, Ourne Vassily. Nouveaux colorants trisazoïques cuprifères et leur procédé de préparation. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1193885, 5.11.59.—Медьсодержащие красители (МК) получают обработкой Cu-отдающими реагентами трисазокрасителей общей ф-лы (I, где R — алкил; R′ — остаток ациламинонафтолсульфокислоты, который сочетается в орто-положении к оксигруппе). При этой обработке происходит образование Cu-комплексов I, содержащих 2 атома Cu на 1 молекулу I, с одновременным отщеплением R. МК пригодны для крашения растительных волокон; окраски обладают хорошими прочностями к свету и стирке. 109,4 ч. трисазокрасителя [4-(*n*-аминобензоиламино)-азобензолдисульфокислоты-3,4′ (II) → 1-амино-2-метоксинафталинсульфокислота-6 (III) → 2-бензоиламинонафтол-8-сульфокислота-6] в форме Na-соли при 90° растворяют в 2400 ч. воды, прибавляют 10 ч. $NaHCO_3$ и постепенно 30 ч. $CuSO_4$ в 150 ч. воды и 56,5 ч. 20%-ного NH_3, нагревают 10 час. при 90—92°, высаливают NaCl и отфильтровывают Cu-комплекс, окрашивающий целлюлозные волокна в синевато-зел. цвет. Аналогичные МК получают (указаны I и цвет окраски): II → III → 2-бензоиламинонафтол-5-сульфокислота-7 (IV), зеленовато-син.; II → III → 1-ацетиламинонафтол-8-сульфокислота-4, зел. При обработке азокрасителя II → III → IV конц. р-ром тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, взятой в кол-ве 1% от объема реакционной массы, в течение 30 мин. при 80—85° получают Cu-комплекс, содержащий 1 атом Cu на 1 молекулу красителя, обладающий более син. оттенком.

В. Уфимцев

9Л220. Трифенилметановые красители. Francis Frederick George, Neale David John. Improvements in or relating to triarylmethane colouring materials. [Caribonum Ltd]. Англ. пат. 835809, 25.05.60.—Патентуются трифенилметановые красители, производные аурамина, общей ф-лы $\{[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHNHR\}_3CH$ (I, где R — фенил или толил). I получают р-цией три-(*n*-аминофенил)-метана (II) с гидролом Михлера (III). Лейкооснования I растворимы в растительных и минер. маслах, эфирах ароматич. к-т (напр., дибутилфталате), пластификаторах и применяются для изготовления копировальной бумаги и лент печатных машин, давая на копиях син. или ф. изображение. 9 ч. III растворяют в 35 ч. денатурированного спирта, в кипящий р-р добавляют 3,4 ч. II, полученного восстановлением *n*-розанилина, кипятят 3 часа, маслянистую жидкость отделяют, выделившееся при стоянии лейкосоединение отфильтровывают, промывают спиртом и сушат на воздухе. Аналогично получен I из III и три-(*n*-аминотолил)- или ди-(*n*-аминофенил)-*n*-аминотолилметана.

А. Садовский

9Л221. Способ получения и применения замещенных сульфофталеиновых красителей. Svoboda Vlastimil, Terzijská Drahomíra, Körbl Jiří. Způsob přípravy a použití substituovaných sulfonftaleinových barviv. Чехосл. пат. 88088, 15.12.58.—Патентуются сульфофталеиновые красители общей ф-лы [I, где R и R′ = H или алкил C_1—C_4; R″ и R‴ — одинаковые или различные, H, низший алкил, арил, аралкил, циклоалкил или R″ и R‴ вместе с атомом N образуют гетероциклич. кольцо; указанные группы содержат заместители, способствующие растворению в воде, напр., COOH, SO_3H, SH или OH). I получают конденсацией при ⩽ 100° CH_2O и аминосоединения общей ф-лы HNR″R‴ с исходными I, где вместо группы CH_2-NR″R‴ стоит H. I пригодны в качестве кислотноосновных индикаторов для ацидиметрич. и колориметрич анализа. 3,56 ч. саркозина, 9,3 ч. тимолового синего (II) и 5,5 ч. кристаллич. ацетата Na растворяют в 50 ч. лед. CH_3COOH, прибавляют 4,4 ч. 37%-ного формалина нагревают при 50—75°, пока проба р-ра после разведения водой и подкисления не перестанет окраши-

ваться в кр. цвет, отгоняют в вакууме CH_3COOH, остаток размешивают в небольшом кол-ве спирта и прибавлением ацетона, диоксана или тетрагидрофурана выделяют Na-соль замещ. I. Аналогично получают I из II и пролина, DL-серина, хлоргидрата цистеина, DL-α-аминоизомасляной к-ты (III), диэтаноламина или β-аланина, а также из крезолового красного и III.

В. Уфимцев

9Л222. **Способ получения основных метиновых красителей.** Müller Werner, Knop Heinz, Raue Roderich. Verfahren zur Herstellung basischer Methinfarbstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1049994, 23.07.59.—Основные метиновые красители (МК) получают р-цией 7-алкилиндолальдегида-3 (который может содержать неионогенные заместители и, кроме того, алкил или арил в положении 2 и у атома N гетероциклич. ядра) с 1,3,3-триалкил-2-метилениндолином, который также может содержать неионогенные заместители, или р-цией соответствующих 7-алкилиндолов с 1,3,3-триалкилиндолин-2-метиленальдегидами. МК пригодны для крашения хлопковых волокон по таннидовой протраве, кожи, ацетатного шелка, полиамидных и полиуретановых волокон и изделий из полиакрилонитрила. 100 ч. 1,3,3-триметил-2-метилениндолин-ω-альдегида (I) растворяют в 860 ч. 30%-ной HCl, при размешивании прибавляют 80 ч. 2-метил-7-этилиндола, через 16—18 час. отфильтровывают и промывают немного 30%-ной HCl и 20%-ным NaCl 190 ч. красителя, окрашивающего в яркий оранжево-жел. цвет (описано крашение полиакрилонитрильных волокон). 20,2 ч. I и 22,1 ч. 7-этил-2-фенилиндола растворяют в 50 объемн. ч. o-$C_6H_4Cl_2$, в течение 15 мин. при 85—90° по каплям приливают 10,2 ч. $POCl_3$, размешивают 1 час при 95—100°, выливают в 300 ч. воды, отгоняют с водяным паром o-$C_6H_4Cl_2$, фильтруют, из фильтрата высаливают 18 ч. NaCl краситель, который для очистки растворяют в воде, вновь высаливают NaCl и получают 38 ч. ор. красителя. 24,9 ч. 7-этил-2-фенилиндолальдегида-3 (т. пл. 237—238°) и 20,3 ч. 5-метокси-1,3,3-(триметил-2-метилениндолина в 80 объемн. ч. CH_3COOH и 20 объемн. ч. $(CH_3CO)_2O$ нагревают до 100°, размешивают 2 часа при этой т-ре, приливают 30 объемн. ч. $(CH_3CO)_2O$, размешивают еще 2 часа, приливают 10 объемн. ч. HCl (к-ты), размешивают еще 1 час при 100°, выливают в 400 ч. воды со льдом, высаливают 26 ч. NaCl, отфильтровывают и аналогично очищают желтовато-кр. краситель.

В. Уфимцев

9Л223. **Антрахиноновые красители для полиэфирных волокон.** Gangneux René, Weinstein Georges, Woerth Louis. Nouveaux colorants anthraquinoniques pour fibres de polyesters. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1189354, 2.10.59.—Конденсацией 4,8-динитро-1,5-диоксиантрахинона (I) с соответствующими ароматич. аминами и последующим восстановлением NO_2-группы получают

II

антрахиноновые красители общей ф-лы (II, где R — низший алкил; R′ и R″ = H или низший алкил). II пригодны для крашения и печати полиэфирных волокон и выдерживают обработки при нагревании и запарку под давлением. Окраски обладают хорошими прочностями к свету, стирке и возгонке. 3 ч. I, 6 ч. 3-амино-4-метокси-N,N-диэтилбензолсульфамида и 50 ч. безводн. $C_6H_5NO_2$ нагревают 8 час. при 180°, отгоняют р-ритель водяным паром, остаток отфильтровывают, обрабатывают его 50 ч. 10%-ной HCl и отфильтровывают 1,5-диокси-4-(2′-метокси-5′-диэтилсульфамидоанилино)-8-нитроантрахинон, сушат в течение 1 часа при 85—95°, вносят в 20 ч. 10%-ного Na_2S, разбавляют водой, отфильтровывают и промывают до нейтр. р-ции 1,5-диокси-4-(2′-метокси-5′- диэтилсульфамидоанилино)-8-аминоантрахинон, который диспергируют растворением в конц. H_2SO_4 и осаждением водой (окрашивает полиэфирные волокна в син. цвет). Аналогичный краситель получают из 3-амино-4-метокси-N-бутилбензолсульфамида.

В. Уфимцев

9Л224. **Способ получения красителей антрахинонового ряда.** Braun Willy, Stein Hans Walther. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1057265, 29.10.59.—Красители антрахинонового ряда (АК; I антрахинон) производные α-оксибром-I, получают термич. разложением диазотированных α-аминобром-I, которые могут содержать еще α-оксигруппы. АК пригодны для крашения синтетич. полиэфирных волокон и отличаются хорошей красящей способностью, яркостью оттенка и улучшенной светопрочностью. 37 ч. 1-амино-2-бром-I растворяют при 30—35° в 350 ч. 96%-ной H_2SO_4, вносят при 5—10° в течение 25 мин. 9,8 ч. тонкорастертого $NaNO_2$, нагревают 1,5 часа при 160—165°, размешивают 1 час при этой т-ре, охлаждают до 80—90°, прибавляют 25 ч. воды, выливают в 4000 ч. воды, быстро нагревают до кипения и отфильтровывают 35 ч. 1-окси-2-бром-I, т. пл. 185—190°, окрашивающего в золотисто-жел. цвет. Аналогично получают АК (указаны исходное в-во, условия р-ции, продукт р-ции, т. пл. в °С и цвет окраски): 1-амино-4-окси-x-бром-I, 3,5 часа при 140—180°, 1,4-диокси-x-бром-I, 110—113, ор.; 1,4-диамино-6, x-дибром-I, 4 часа при 120—180°, 1,4-диокси-6, x-дибром-I, 230—238, ор.; 1,5-диамино-2-бром-I, 4,25 часа при 120—185°, 1,5-диокси-2-бром-I, —, —. Исходные α-аминобром-I получают бромированием соответствующих α-амино-I в плаве $AlCl_3$.

В. Уфимцев

9Л225. **Способ получения сернокислого эфира лейкосоединения 1,1′,5,1″-триантримид-2,2′,6,2″-карбазола.** Eckert Wilhelm, Meininger Fritz. Verfahren zur Herstellung von Leukoschwefelsäureestern des 1,1′,5,1″-Trianthrimid-2,2′,6,2″-carbazols. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1056760, 29.10.59.—Сернокислый эфир лейкосоединения 1,1′,5,1″-триантримид-2,2′,6,2″-карбазола (I; II лейкосоединение; III кубовый краситель) получают восстановлением III металлом в р-ре третичного органич. основания и в присутствии растворимой в органич. основании соли или в присутствии алифатич. или ароматич. к-ты или ароматич. оксисоединения, обладающего кислотными свойствами. Полученное II обрабатывают сульфатирующим реагентом, а затем окислителем, действующим в щел. среде. При такой обработке легко происходит превращение III в I, окрашивающий растительные волокна в яркий жел. цвет. В 150 ч. пиридина вносят 10 ч. III и 0,5 ч. LiCl, размешивают при 0° в атмосфере N_2, прибавляют 9,5 ч. Zn-пыли, через 10 мин. реакционная смесь окрашивается в кр. цвет и восстановление заканчивается, при 0—10° прибавляют продукт присоединения из 35,5 ч. $ClSO_2OCH_3$ и 54 ч. $HCON(CH_3)_2$ и размешивают ~3 часа при 30°. Массу выливают в 25,2 ч. соды и 9,9 ч. Na_2CrO_4 в 500 ч. воды, размешивают 15 мин. при pH 7—7,5, подщелачивают 10%-ной содой до pH $\geqslant$ 8, отфильтровывают $ZnCO_3$, осадок промывают горячим разб. р-ром соды, из фильтрата в вакууме отгоняют пиридин, высаливают KCl, отфильтровывают и промывают р-ром KCl и соды K-соль I, которую смешивают с 2 *г* патоки и 2 *г* соды и сушат в вакууме. Приведены аналогичные примеры получения солей I с применением в качестве р-рителя пиридина, $HCON(CH_3)_2$ или смеси диметиланилина и дихлорэтана, в качестве восстановителя Zn-пыли или Fe-порошка, в качестве сульфатирующего реагента продуктов присоединения $ClSO_2OCH_3$ к диметиланилину, пиридину или $HCON(CH_3)_2$ и в качестве окислителя $K_3Fe(CN)_6$, Na_2CrO_4 или $KMnO_4$.

В. Уфимцев

9Л226. Фталоцианиновые красители, растворимые в органических растворителях. Randall David I., Wowk Anatole, Taras John. Solvent soluble phthalocyanine dyes. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2914538, 24.11.59.—Фталоцианин (I) металла окисляют в лейкоформу (ЛФ), растворимую в метаноле, этаноле, целлозольвах, карбитоле, бензоле и хлороформе. Окисление осуществляют N-галоидамидом карбоновой к-ты, трихлоризоциануровой к-той, 1,3-дихлор- или 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоином. Хлопок пропитывают р-ром ЛФ в органич. р-рителе, сушат и регенерируют краситель обработкой воздухом при 90—95° или восстановительными агентами $K_4Fe(CN)_6$, $Na_2S_2O_4$, аскорбиновой к-той, Na_2S, Zn-формальдегидсульфоксалатом, сульфитом или бисульфитом K или Na и др. Получают окраски син. тонов с хорошей прочностью к свету и хлору. К 25 ч. тонкоизмельченного Cu-I в 250 ч. метилцеллозольва прибавляют 8,5 *г* N-бромсукцинимида, перемешивают при 25—30° 24 часа, непрореагировавший пигмент отфильтровывают, фильтрат выливают в 3500 ч. воды, высаливают NaCl в кол-ве 5% от общего объема, размешивают 30 мин., отфильтровывают, промывают водой и сушат при 20° ЛФ, которая окрашивает хлопок из р-ра в карбитоле с последующим проявлением $Na_2S_2O_4$ в син. цвет. Аналогичную ЛФ получают из Cu-I с применением в качестве окислителей трихлоризоциануровой к-ты, N-бромацетамида, N-бромфталимида, 1,3-дихлор- и 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоинов. Приведен метод крашения хлопка. М. Федоров

9Л227. Реагенты для оптического подсинивания. Perfectionnement aux agents d'azurage optiques stilbéniques. [Soc. des Produits Chimiques de Bezons]. Франц. пат. 1197213, 30.11.59.—Патентуются 4,4′-*бис*-[2″,4″-ди-(сульфамидофениламино)-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино]-стильбендисульфокислоты-2,2′ общей ф-лы (I; II стильбендисульфокислота-2,2′). I и их соли в форме р-ров

$$\left((NH_2SO_2C_6H_4NH)_2C_3N_3{-}NH{-}C_6H_3(SO_3H){-}CH{=} \right)_2 \quad I$$

или дисперсий пригодны для оптич. подсинивания текстильных изделий, бумаги, синтетич. волокон, пластич. масс, пигментов чернил и покрытий. Постепенно приливают 39 *г* хлористого циануpa (III) в 230 *мл* ацетона к 38 *г* 4,4′-диамино-II (IV) в форме Na-соли в 320 *мл* воды и 300 *г* льда, после конденсации нейтрализуют р-ром NaOH, прибавляют в 2—3 приема 111 *г* *п*-аминобензолсульфамида (V), постепенно нагревают до 30—40°, размешивают, поддерживая нейтр. р-цию приливанием р-ра NaOH, нагревают до 60° для удаления ацетона, подкисляют HCl (к-той) до pH 2, отфильтровывают и промывают дистил. водой 4,4′-*бис*-[2″,4″-ди-(*п*-сульфамидофениламино)-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино]-II (VI), λ(макс.) 208, 290 и 350 *мμ*. Аналогично из 2 молей III, 1 моля IV, 2 молей *м*-аминобензолсульфамида и 2 молей V получают 4,4′-*бис*-[2″-(*п*-сульфамидофениламино)-4″-(*м*-сульфамидофениламино)-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино]-II, а из 2 молей III, 1 моля IV и 4 молей анилина синтезируют 4,4′-*бис*-(2″,4″-дианилино-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино)-II (VII). VI, в отличие от VII, пригоден для оптич. подсинивания хлопковых, шерстяных и найлоновых волокон. В. Уфимцев

9Л228. Метод получения оптическиотбеливающих веществ. Häusermann Heinrich. Verfahren zur Herstellung von optischen Aufhellungsmitteln. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 331511, 15.09.58.—Оптическиотбеливающие в-ва (ООВ) получают введением остатка замещ. в NH_2-группах 2,6-диамино-1,3,5-триазина в обе NH_2-группы 4,4′-диаминостильбенсульфокислоты-2 (I; II стильбенсульфокислота-2), содержащей в положении 2′ галоид, алкил или алкоксил. ООВ обладают сильной син. или сине-зел. флоуресценцией в УФ-свете, значительной растворимостью в воде и хорошим сродством к волокну. Их применяют в виде 0,1—0,001%-ных добавок для отбеливания целлюлозных и полиамидных волокон, мыл и синтетич. моющих в-в. 35 ч. 2′-(β-оксиэтокси)-I в 700 ч. воды нейтрализуют Na_2CO_3, смешивают с 37 ч. цианурхлорида, добавляют 18,6 ч. анилина и одновременно прибавляют по каплям р-р 21,2 ч. Na_2CO_3, суспензию подщелачивают по фенолфталеину при 90—100° в течение 4 час. N-метилмоноэтаноламином (III), высаливают 10 об. % NaCl и отсасывают Na-соли 2′-(β-оксиэтокси)-4,4′-*бис*-[4″-фениламино-6″-(β-оксиэтилметиламино)-1″,3″,5″-триазинил-2″-амино]-II, промывают 5%-ным NaCl и сушат в вакууме при 80—90°. Полученное ООВ на бесцветном и слабо-жел. целлюлозных волокнах дает сине-зел. флуоресценцию. Аналогичный продукт получают, если вместо III применяют морфолин. В подобных условиях получены средние Na-соли следующих ООВ: 4,4′-*бис*-[4″-(*м*-сульфофениламино)-6″-(β-оксиэтилметиламино)-1″,3″,5″-триазинил-2″-амино]-2′-метокси-II и аналогичный ООВ из 4,4′-диамино-2′-сульфо-II; 4,4′-*бис*-[4″-этиламино-6″-(β-оксиэтиламино)-1″,3″,5″-триазинил-2″-амино]-2′-метокси-II; 4,4′-*бис*-[4″-(β-оксиэтиламино)-6″-(β-оксиэтилметиламино)-1″,3″,5″-триазинил-2″-амино]-2′-метил-II; 4,4′-*бис*-[4″-(*м*-сульфофениламино)-6″-(β-оксиэтилметиламино)-1″,3″,5″-триазинил-2″-амино]-2′-этокси-II; 4,4′-*бис*-{4″,6″-[ди-(β-оксиэтиламино)]-1″,3″,5″-триазинил-2″-амино}-2-хлор-II; 4-[2″-(*м*-сульфофениламино)-4″-диэтаноламино-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино]-4′-(2‴-этиламино-4‴-диэтаноламино-1‴,3‴,5‴-триазинил-6‴-амино)-2-метил-II; 4-[-2″-(*м*-сульфофениламино)-4″-моноэтаноламино-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино]-4′-[2‴-(N-метилмоноэтаноламино)-4‴-моноэтаноламино-1‴,3‴,5‴-триазинил-6‴-амино]-2-метокси-II. А. Дьяченко

9Л229. Способ получения оптическиотбеливающих средств. Häusermann Heinrich. Verfahren zur Herstellung von optischen Aufhellungsmitteln. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 337206, 15.05.59.—Доп. к пат. 331511 (см. реф. 9Л228). Патентуются оптическиотбеливающие в-ва (ОВ) для целлюлозы и шерсти, которые получают из замещ. стальбенов общей ф-лы (I, где R — остаток триазина, содержащий по крайней мере один подвижный заместитель; один Y — свободная или нейтрализованная сульфогруппа, другой Y — неионогенный заместитель). ОВ получают ацилированием NH_2-группы I и введением незамещ. или замещ.

$$RNH{-}C_6H_3(Y){-}CH{=}CH{-}C_6H_3(Y){-}NH_2 \quad I$$

аминогруппы в остаток триазина обработкой ацилированного продукта NH_3 или амином; эти р-ции можно осуществлять в любой последовательности. 32 ч. 4,4′-диамино-2′-метоксистильбенсульфокислоты-2 (полученной конденсацией 4-ацетиламино-2-метоксибензальдегида с фениловым эфиром 4-нитротолуолсульфокислоты-2 с последующим восстановлением NO_2-группы и омылением) в 1000 ч. воды и 4 ч. NaOH охлаждают до 0° и при хорошем перемешивании вводят по каплям 18,45 ч. цианурхлорида в 65 ч. ацетона, добавляют 9,3 ч. анилина и водн. р-р 5,3 ч. соды, перемешивают 6 час. при 20° и получают 4-амино-4′-(2″-фениламино-4″-хлор-1″,3″,5″-триазинил-6″-амино)-2′-метоксистильбенсульфокислоту-2 (II). К 4,92 ч. II, нейтрализованной 15%-ной содой, при 20° медленно приливают $(CH_3CO)_2O$ (поддерживая нейтр. р-цию 15%-ной содой), пока не исчезнет свободная NH_2-группа, затем добавляют 7 ч. N-метилмоноэтаноламина и при перемешивании нагревают 3 часа при 90—95°, высаливают NaCl, отфильтровывают и высушивают Na-соль 4-ацетиламино-4′-[2″-фениламино-4″-(β-оксиэтил-

метиламино)-1″, 3″, 5″-триазинил-6″-амино]-2′-метокси-стильбенсульфокислоты-2. М. Козлова

9Л230. **Стабилизация ариламинов.** Goldsmith William F. Stabilization of arylamines. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2913495, 17.11.59.—Ариламины (напр., анилин, фенилендиамин, 1-нафтиламин, нафтилендиамины и их алкил-, алкоксил- и галоидзамещенные) стабилизируют добавлением к ним 0,01% (по весу) дикетена или ацетоацетариламида, полученного р-цией любого ариламина с дикетеном. Приведены данные опытов по определению изменения окраски ариламинов (в ед. шкалы Гарднера) с течением времени под влиянием света, воздуха или N_2, при хранении в таре из стали, нержавеющей стали, алюминия или стекла. Е. Рудакова

9Л231. **Способ удаления ртути из растворов антрахинон-1-сульфокислоты.** Иванова В. А., Попова Е. В., Гольдфарб М. И., Иванова Н. Г., Ходак В. А. Авт. св. СССР 129655, 1.07.60.—Предлагается способ удаления Hg из р-ров 1-сульфоантрахинона (I антрахинон) в <20%-ной H_2SO_4 с помощью Fe или Cu, заключающийся в том, что до начала выделения Hg в р-р вводят дополнительно I или сохраняют его в р-ре в кол-ве, близком к весу содержащейся Hg. К 200 *л* р-ра 1-сульфо-I, содержащего 110 *г* Hg-солей, прибавляют 100—150 *г* I, нагревают до 60° и при перемешивании вводят стружку или порошок Fe или Cu в кол-ве, превышающем теоретически необходимое в 1,5—2 раза, и через 20—30 мин. осадок отфильтровывают. М. Козлова

См. также: Новые производные хинонов 9Л163; химия цианиновых красителей 9Ж163

СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ГАЛЕНОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ФОРМЫ

Редакторы *Н. А. Медзыховская, М. Я. Старосельская*

9Л232. **Разложение неорганических лекарственных препаратов и условия их хранения.** Лун Тянь-хай. «Хуасюэ тунбао, Huaxue tongbao», 1960, № 5, 22—25 (кит.).—Обзор. Рассмотрено влияние т-ры, света, влаги, O_2, CO_2, NH_3 или H_2S, а также каталитич. действие некоторых хим. соединений на разложение лекарственных препаратов. Приведены оптим. условия хранения указанных препаратов. Библ. 4 назв. А. Зоннтаг

9Л233. **Установление оптимальных параметров процесса получения глюконата кальция электролитическим окислением D-глюкозы, а также окислением хлоратом калия.** Biniecki Stanislas, Moll Marie. Etablissement des paramètres optimaux de la préparation du gluconate de calcium par l'oxydation électrolytique du D-glucose, ainsi que par l'oxydation au moyen du chlorate de potassium. Ann. pharmac. franç.», 1960, 18, № 5, 295—308 (франц.).—Библ. 22 назв. М. С.

9Л234. **Конденсация ацетилсульфанил-N-(фталил)-амида в твердой фазе.** Хуа Чжэнь-шэн. «Яосюэ тунбао, Yaoxue tongbao», 1960, 8, № 6, 317—319 (кит.).—Описан новый способ получения ацетилсульфанил-N-(фталил)-амида (I), обладающего бактериостатич. действием без применения р-рителя. 1 *кг* ацетилсульфаниламида ф-лы *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NHCOCH_3$ и 700 *г* фталевого ангидрида конденсируют в закрытом сосуде при перемешивании и 125—130°, полученный продукт обрабатывают водой, фильтруют, сушат и получают 97,7% I, что превышает выход, получаемый при применении других известных методов. Библ. 7 назв. А. Зоннтаг

9Л235. **Определение содержания морфина в сырье и концентрате, полученном при его выделении.** Schulek E., Burger K. Beiträge zur polarographischen Bestimmung des Morphingehalts der Rohstoffe und Konzentrate der Morphingewinnung. «Ann. Univ. scient. budapest. Sec. chim.», 1960, 2, 531—536 (нем.).—Исследовалась возможность применения полярографич. метода определения морфина в коробочках мака и концентрате, полученном при упаривании экстракта. Наилучшие результаты получены при экстракции морфина 0,1 н. HCl в C_3H_7OH. Исследовались степень очистки пробы, необходимая для полярографич. определения. М. Старосельская

9Л236. **Новый метод метилирования морфина в кодеин.** Станев Ст., Камедулски В. Нов метод за метилиране на морфина до кодеин. «Фармация» (Бълг.), 1960, 10, № 4, 30—35 (болг.; рез. нем.).—Исследовались способы получения кодеина из морфина. Установлено, что максим. выход (90—92%) получают при метилировании хлористым триметилфениламмонием. Разработан способ метилирования морфина в спиртово-толуольной среде при атмосферном давлении. Резюме авторов

9Л237. **О разделении полупродуктов синтеза витамина А методами вакуумной ректификации и молекулярной дистилляции.** Малюсов В. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 11, 27—33

9Л238. **Экстракция витамина B_{12}, вырабатываемого пропионовокислыми бактериями.** Budăi M., Sauciuc Al., Magazin M. Extracţia vitaminei B_{12} produsă de Propioni bacterium. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 8, 488—489 (рум.)

9Л239. **Новый метод получения изопропилиденаскорбиновой кислоты.** Дамански Александра Ф., Марић Милан О. Нова метода добијања изопропилиденаскорбинске киселине. «Гласник Хем. друштва», 1958—1959, 23—24, № 5-6, 271—273 (сербо-хорв.; рез. франц.).—Метод заключается в извлечении указанной к-ты из ацетоновых суспензий Ва-соли аскорбиновой к-ты и других органич. к-т. Определено значение R_f для изопропилиденаскорбиновой к-ты в системе р-рителей *н*-бутанол — лед. CH_3COOH — вода (40 : 10 : 50), равное 0,84. А. Вавилова

9Л240. **Влияние некоторых факторов на содержание пенициллина в промышленных ферменторах: статистическое исследование.** Gondhalekar R. S., Phadke R. S. Influence of some factors on penicillin titres in industrial fermentors: a statistical study. «Hindust. Antibiot. Bull.», 1960, 3, № 1, 11—20 (англ.).—Библ. 17 назв. А. В.

9Л241. **Количественное изучение влияния ионов металлов на стабильность хлортетрациклина в водных растворах.** Unterman Wolf H. Studiul cantitativ al influenţei unor ioni metalici asupra stabilităţi clortetraciclinei în soluţii apoase. «Studii şi cerétări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi Chim.», 1959, 10, № 2, 379—384 (рум.; рез. русск., франц.).—Исследовалась зависимость инактивации водн. р-ров хлортетрациклина ионами Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} и Mg^{2+} от т-ры и конц-ии ионов и антибиотика. Степень инактивации увеличивается с повышением т-ры и конц-ии металлов. Инактивация вызывается даже следами ионов. З. Коваленкова

9Л242. **Фотоколориметрическое определение дубильных веществ в растительных объектах.** Бунаков В. А. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 133—137.—Предложены новая методика извлечения дубильных в-в (ДВ) из растительного сырья, требующая ~1 часа (вместо 3—4 час. по существующим способам) и по полноте извлечения не уступающая существующим, а также фотоколориметрич. метод

определения ДВ в растительном сырье с $Ti_2(SO_4)_3$. Содержание ДВ в сырье, независимо от их природы, дано в пересчете на таннин. Определяемый минимум 4 γ ДВ в 1 *мл* реакционной смеси. Из выводов автора

9Л243. **Новый источник получения галеновых препаратов, содержащих алкалоиды группы тропана.** Грицаева Е. С., Прозоровский А. С. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 5, 6—9 (рез. англ.).—Учитывая недостаточное кол-во сырья для получения галеновых препаратов алкалоидов группы тропана (в основном красавка) получены галеновые препараты из листьев скополии гималайской (*Anisodus luridus* Link et Otto, сем. Solanaceae), в которых содержится 1% тропановых алкалоидов (т. е. в 3 раза больше, чем в листьях красавки). Наиболее целесообразным р-рителем для экстрагирования алкалоидов является 40° спирт. Результаты фармакологич. исследования позволяют предположить, что настойки листьев указанного растения более активны, чем настойки красавки. Настойки на 40 и 70° спирте устойчивы в течение 1 года. Указано на необходимость организации промышленной заготовки листьев скополии гималайской. А. Вавилова

9Л244. **Об оценке лекарственных растений, применяемых в народной медицине.** Rácz G. Considerații asupra valorificării plantelor întrebuințate în medicina populară. «Farmacia (RPR), 1960, 8, № 2, 97—104 (рум.).—Обзор. Библ. 54 назв. А. В.

Л9245. **К фармакогностическому изучению травы пустырника пятилопастного** (*Leonurus quinquelobatus* Gilib.). Березовская Т. П. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 6, 15—19 (рез. англ.)

9Л246. **Зонтичные растения, применяемые для приготовления китайских лекарственных препаратов «духо», «цяньху» и «байчжи» и их составные части.** Kimura Koiti, Hata Klyoshi, Yen Kun-yieng, «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 11, 1473—1474 (японск.).—Для приготовления указанных лекарств в качестве исходного сырья применяют растущие на о. Тайвань или в провинции Сычуань зонтичные растения *Angelica formosana* Boiss., *A. decursiva* (Mig.) Franch. et Savat, *A. dahurica* (Fisch.) Benth. et Hook. и *Anthriscus nemorosa* (M. v. Bieb.) Sprengel. Проведено извлечение и разделение содержащихся в них активных составных в-в; при этом выделены ангеликаль, остол, острутол, тиглиновая к-та, нодакенин, антрицин, пальмитиновая к-та, баяк-ангелицин, баяк-ангеликол и другие в-ва, строение которых не было установлено. С. Петрова

9Л247. **К вопросу оценки качества жидкого экстракта чабреца.** Назаров Б. В. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 181—186.—Экспериментально установлено, что качество указанного галенового препарата должно оцениваться не только по второстепенным признакам (уд. вес, плотный остаток, крепость спирта и качеств. р-ции, но и по соответствующему кол-ву в нем эфирного масла и его фенольной фракции [тимол (I) и карвакрол (II)]. Разработана методика выделения I и II, а также проведена сравнительная оценка различных методов колич. определения I и II, в результате чего установлено, что наиболее точным и чувствительным является йодометрич. метод. Разработана упрощенная методика йодометрич. определения I и II. Из выводов автора

9Л248. **Определение вязкости густых экстрактов методом тангенциально смещаемой пластинки.** Колташев Н. Г., Зубкова М. Ф., Марацуцева Г. В. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 5, 20—22 (рез. англ.).—Методом тангенциального смещения пластинки на приборе Вейлера — Ребиндера определена вязкость густых экстрактов полыни, белены, белладонны и валерьяны. Произведен примерный расчет вязкости по ф-ле Ньютона. Определение вязкости экстрактов по указанному методу на ротационном вискозиметре дало совпадающие результаты. Указано, что определение вязкости методом тангенциально смещаемой пластинки может применяться для измерения реологич. (структурно-механич.) свойств мазевых основ, мазей, пластырей, густых экстрактов, т. е. ньютоновских жидкостей, пластично-вязких и упруго-прочных тел. А. Вавилова

9Л249. **Устойчивость лейкоантоцианов в галеновых препаратах.** Masquelier J., Roux J. Sur la stabilité des leucoanthocyannes dans les médicaments galéniques, «Bull. Soc. pharmac. Bordeaux», 1960, 99, № 2, 65—72 (франц.)

9Л250. **Инсулиновые препараты пролонгированного действия, производимые в Чехословакии.** Pádr Z., Sieberová R., Krulišová Z., Foit B. Depotní inzulínové preparáty naší výroba. «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 8, 416—418 (чешск.)

9Л251. **Основные направления в производстве сложных лекарственных форм.** Melichar M., Zathurecký L. Současné vývojové tendence aplikačních forem léků. «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 9, 471—475 (чешск.).—Обзор.

9Л252. **Новый метод получения дистиллированной воды для инъекционных растворов.** Trandafilov T., Kolarov N. Despre un nou procedeu de obținere a apei distilate pentru soluțiile injectabile. «Farmacia (RPR)», 1960, 8, № 3, 225—234 (рум.)

9Л253. **Чистка ампул.** Termansen J. B. Rensning af ampuller. «Arch. pharmaci og chemi», 1960, 67, № 24, 1155—1174 (датск.; рез. англ.).—Чистка ампул 0,1 н. HCl (к-та) с одновременной обработкой ультразвуком и последующая мойка струей воды полностью очищают внутреннюю поверхность ампул от частиц стекла и пыли. Описаны аппарат и способ мойки ампул. Из резюме автора

9Л254. **Трехкомпонентная система гексетон, вода и салицилат.** Hückel Walter, Dietrich Gerhard. Das ternäre System Hexeton, Wasser und Salicylat. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 1, 9—20 (нем.)

9Л255. **Применимость измерения электропроводности к определению растворимости смесей лекарственных веществ.** Hückel W., Zinsser F. Inwieweit sind Messungen elektrischer Leitfähigkeiten zur Ermittlung des Lösungszustandes von Arzneimittelkombinationen verwendbar? «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 7, 673—678 (нем.)

Библ. 8 назв. М. С.

9Л256. **Влияние некоторых металлов на устойчивость водных растворов различных лекарственных препаратов.** Spálený J. Vliv některých kovů na stabilitu vodných roztoků různých léčiv. «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 8, 419—422 (чешск.)

9Л257. **Антисептические средства, применяемые в глазных лекарственных препаратах.** Лю Чан-чжи. «Яосюэ тунбао, Yaoxue tongbao», 1960, 8, № 6, 313—316 (кит.).—Обзор. Рассмотрены физ.-хим. свойства, антибактериальное действие, дозировка и способы введения в состав лекарственных препаратов, рекомендуемых в качестве антисептич. средств,— эфиров *n*-оксибензойной к-ты, фенилэтилового спирта, *трет*-трихлорбутилового спирта, ацетата фенилртути, нитрата фенилртути и др. А. Зоннтаг

9Л258. **К вопросу изготовления жидких лекарств весообъемным способом.** Седова К. Д., Люкшенков А. Г. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 5, 45—51 (рез. англ.).—Приведены рекомендации по изготовлению в аптеках жидких лекарственных форм указанным способом. Отмечено, что весообъемный способ имеет ряд преимуществ по сравнению с весовым: повышается производительность труда ассистента (средняя затрата времени на изготовление сложного жидкого лекарственного препарата уменьшается в 1,5—2 раза), улучшается качество препаратов, упрощается и ускоряется произ-во анализов и т. д. Приведены примеры изготовления жидких лекарственных форм для внутрен-

него и наружного применения и таблица для расчетов необходимого кол-ва в-ва в весообъемном измерении. А. Вавилова

9Л259. **Исследование in vitro процесса разложения дозированных лекарственных форм пролонгированного действия.** Münzel K. Die «Zerfallsprüfung» einzeldosierter oraler Arzneiformen mit verlängerter Wirkung in vitro. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 8, 766—785 (нем.)

9Л260. **Методы приготовления коллоидных препаратов для радиотерапии.** Серебряков Н. Г. В сб. «Методы получения и измерения радиоакт. препаратов». М., Атомиздат, 1960, 35—42.—Разработаны методы получения радиоактивных коллоидов Au и фосфатов Cr и цирконила, применяемых в медицине для радиотерапии. Показано, что для стабилизации радиоактивных колл. систем следует применять желатину, устойчивую к действию облучения. Библ. 8 назв. А. Вавилова

9Л261. **Упрощенный способ получения хлористого железа (для фармацевтических целей).** Kozyreff N. Méthode simplifiée de préparation du chlorure ferreux (A l'usage pharmaceutique). «J. pharmac. Belg.», 1960, 15, № 1-2, 20—25 (франц.; рез. флам.).—Разработан быстрый и простой способ получения $FeCl_2$, практически не содержащего $FeCl_3$. 800 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют при 50—55° в 100 *мл* воды, разбавляют холодной водой до 1 *л*, охлаждают до 20—23°, прибавляют 105 *г* восстановленного Fe, перемешивают, прибавляют в 2 приема (через 3—5 мин.) 15 *мл* HCl (к-ты), перемешивают 20 мин. и фильтруют. Полученный р-р (980 *мл*) содержит 590—600 *мл* $FeCl_2$. Приведены способы стабилизации р-ра и примеры приготовления сложных лекарственных форм. М. Старосельская

9Л262. **О некоторых вопросах приготовления инъекционных растворов глюкозы.** Кобрин В. А. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 157—164.—На основе эксперим. данных выведены ф-лы для определения по уд. весу конц-ии безводн. глюкозы в р-ре и процентного содержания влаги в глюкозе. Уточнены весовые соотношения медикамента и р-рителя для р-ров глюкозы в весообъемном выражении для приготовления их весовым методом. Рекомендуют проводить стерилизацию р-ров глюкозы при т-ре 120° в течение 15—20 мин. Из выводов автора

9Л263. **Исследование разложения раствора декстрозы при стерилизации.** Wing W. T. An examination of the decomposition of dextrose solution during sterilisation. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 191—196 (англ.).—Описан метод определения степени разложения (СР) указанных р-ров измерением поглощения голубого р-ра, получаемого р-цией стерилизованного р-ра декстрозы (I) с реактивом Folin — Ciocalteu. СР зависит от длительности и т-ры стерилизации, конц-ии I и присутствия добавок. СР минимальна при pH 3. Установлено, что при стерилизации р-ров I, кроме 5-оксиметилфурфурола (II) и глюконовой к-ты, образуется еще один продукт разложения I. А. Вавилова

9Л264. **Об устойчивости аспирина в растворах.** Bolton Sanford. A note on the stability of aspirin in solution. «Drug Standards», 1960, 28, № 5, 117—119 (англ.).—Исследование скорости разложения аспирина (I) в присутствии цитрата, фосфата, ацетата и NaOH показало, что при данном pH скорость разложения зависит главным образом от конц-ии и природы добавок. Хотя pH р-ров I в большей степени определяет скорость гидролиза, повышение конц-ии буферных солей лишь слегка увеличивает скорость гидролиза. А. Вавилова

9Л265. **Об устойчивости водных растворов дийодметилата β-диэтиламиноэтоксиэтилового эфира α-фенил-α-пиперидиноуксусной кислоты.** Najer H., Giudicelli R., Duchemin, Mlle. Sur la stabilité des solutés aqueux du diiodométhylate de l'α-phényl α-pipéridino acétate de β-diéthylaminoéthoxyéthyle (L. D. 2480). «Ann. pharmac. franç.», 1960, 18, № 5, 320—328 (франц.)

9Л266. **Исследование стерильного раствора аминазина.** Гнідець І. Р., Михлик Л. Х. Дослідження стерильного розчину аміназину, «Фармацевтичний ж.», 1960, № 4, 14—17 (укр.).—Изучены условия приготовления стерильного р-ра аминазина (I) и проведено его исследование. Определено pH 2%-ного р-ра I до стерилизации и после добавления различных в-в в качестве стабилизаторов. Показано, что pH 2%-ного р-ра I до стерилизации равно 5,43, а после стерилизации при 100° в течение 30 мин.— 6,5. Исследовали влияние на р-р I новокаина, NaCl и глюкозы. При этом обнаружено, что во всех случаях pH р-ра изменяется, а смеси р-ров I с р-рами глюкозы незначительно окрашиваются при хранении. Указанные три в-ва не стабилизируют р-р I. Отмечено, что 2%-ный стерилизованный р-р I при хранении в темноте также не изменяет pH; этот же р-р при хранении на свету приобретает красный, а затем коричневый цвет, что сопровождается резким снижением pH. Добавление таких в-в, как Na_2SO_3 и уротропин, а также стерильных р-ров глюкозы, новокаина и NaCl, не влияют на стабилизацию р-ра I. Из алкалоидных реактивов наиболее характерными реактивами на I считают реактивы Драгендорфа и Фрёде. Т. Будкевич

9Л267. **Состав некоторых соединений барбитуратов и сульфамидов с медью и аммиаком.** Romijn H. M. De samenstelling van enige koperammoniakbarbital — en koperammoniaksulfaverbindingen. «Pharmac. weekbl.», 1960, 95, № 24, 798—805 (гол.; рез. англ.).—Приведены метод макрохим. приготовления указанных соединений, а также их анализ. Указано, что большинство этих соединений представляют собой аммиакаты или гидраты. Различия в цвете соединений одних и тех же барбитуратов или сульфамидов вызвано различным числом NH_3-групп в их молекуле. Р. А.

9Л268. **О приготовлении инъекционных растворов новокаина с пирамидоном и амиталом натрия.** Roşu Elena, Micu Ligia, Ban I. Contribuţii la prepararea soluţiei injectabile de novocaină cu piramidon şi de amital sodic, «Farmacia» (RPR), 1960, 8, № 4, 329—332 (рум.)

9Л269. **Об изменениях в растворах новокаина для инъекций под действием кислорода в присутствии $NaHSO_3$.** Picher H., Dibbern H.-W. Zur Frage der Veränderung von Novocain Rin Injektionslösungen durch Sauerstoffeinwirkung in Gegenwart von Hydrogensulfit. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 4, 383—393 (нем.).—Для проверки высказываний некоторых авторов о недопустимости применения $NaHSO_3$ в качестве стабилизатора р-ров новокаина (I), ввиду образования в присутствии $NaHSO_3$ неизвестных или нежелательных при инъекциях соединений, изучено окрашивание при хранении р-ров I, содержащих в качестве стабилизатора $NaHSO_3$ и возможность хим. изменений, протекающих в таких р-рах под действием O_2. Исследования показали, что добавление $NaHSO_3$ в соответствующих конц-иях к р-рам I предотвращает окрашивание р-ров в коричневато-желтый цвет, появляющееся в отсутствие $NaHSO_3$. При добавлении больших кол-в $NaHSO_3$ и при понижении pH р-ров (вызванного окислением $NaHSO_3$) образуется желтое окрашивание другого характера, обратимое в зависимости от значения pH и не основанное на изменении I под действием O_2. Исследование хроматографией на бумаге ряда долго хранившихся (5—7 лет) р-ров I, содержащих $NaHSO_3$ (нисходящий способ, смесь Партриджа в качестве р-рителя, проявление различными реагентами) показало присутствие $<1\%$ от веса I N′-сульфокислоты I, образующейся под действием O_2. Продуктов фенольного характера не обнаружено ни в долго хра-

нившихся продажных препаратах I, ни в искусств. смесях I и $NaHSO_3$, подвергавшихся окислению. Фармакологич. исследование N′-сульфокислоты I на животных показало, что последняя менее токсична, чем I, анестезирующее действие ее значительно ниже I, а присутствие ее в р-рах I не вызывает раздражений при местном применении. Образование N′-сульфокислоты I в таких незначительных кол-вах при хранении р-ров I практически не снижает их активности. Библ. 5 назв. Ю. Вендельштейн

9Л270. **К вопросу о стойкости эргометрина малеата в таблетках и ампулах.** Тропп М. Я., Синилова Н. Г., Безрук П. И., Божко Н. Г., Бойко В. Я. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 5, 9—13 (рез. англ.).—Малеат эргометрина (I) представляет собой стойкую лекарственную форму. Для получения стойких ампульных р-ров I препарат необходимо готовить на физиологич. р-ре в асептич. условиях, в атмосфере CO_2. Для качеств. идентификации эргометрина, определения степени чистоты, кол-ва продукта изомеризации следует применять метод хроматографирования на бумаге по Фостеру. Выводы авторов

9Л271. **Влияние структурных изменений на антиокислительную активность соединений серы.** Fenech Giovanna, Iommasini Alessandro, Valenti Giacomo. Effetto di alcune variazioni strutturali sul potere antiossidante di composti solforati. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 4, 635—647 (итал.).—Для стабилизации р-ров витамина С испытаны содержащие группировки C=S, —SH, —SS— и —S— антиоксиданты: N-метилтиомочевина (I), N,N,N′,N′-тетраметилтиомочевина, N-толилтиомочевина, N-нафтилтиомочевина, $H_2NNHCSNHCH_3$, $CS(NHNHC_6H_5)_2$, $C_6H_5NHNHCSN{=}{=}NC_6H_5$, $H_2NCSNHCSNH_2$, $H_2NCSCSNH_2$, N,N′-диметилентиомочевина, циклич. тиоуреид малоновой к-ты, Δ^4-тетрагидропиримидинтион-2-он-6, CH_3COSH, C_6H_5COSH, $(CH_3)_3CCH_2SH$, $HOOCCH_2CH(SH)COOH$, $C_6H_5CH(SH)COOH$, $H_2C{=}CHCH_2SH$, 3,4-$(HS)_2C_6H_3CH_3$, 2-HSC_6H_4COOH, α-меркаптофуран, $(HOOCCH_2S)_2$, $(C_6H_5CH_2S)_2$, $(C_6H_5S)_2$, $(HOOCC_6H_4S)_2$, $(C_6H_5COS)_2(CH_2{=}CHCH_2S)_2$ и $(CH_3CH{=}CHS)_2$. Опыты проведены с 0,4%-ными водн. р-рами витамина С при конц-ии антиоксиданта 0,0008% в темноте при 20—25° и на рассеянном свете при 20—25° и 60°. Наиболее активными оказываются соединения, содержащие группировку C=S (среди них самый активный I), менее активны последовательно SH, SS и S. Активность связывается со склонностью к образованию свободных радикалов типа R—S·.

В. Беликов

9Л272. **Статистическое исследование фармацевтических суспензий. I. Способность диспергироваться нерастворимых или труднорастворимых порошков лекарственных веществ.** Záček H. Statistische Untersuchungen über pharmazeutische Suspensionen. I. «Pharmazie», 1960, 15, № 7, 361—371 (нем.).—Исследована способность диспергироваться (СД) в воде, 1%-ном водн. р-ре твина 80 и в 95%-ном спирте порошков ZnO, талька, основных карбоната-, галлата-, нитрата- и салицилата Bi, основного карбоната Mg, белой глины, осажденного $CaCO_3$, осажденной S, амидохлорида Hg, желтой окиси Hg, пшеничного крахмала, сульфацетамида, сульфадимидина, сульфагуанидина, сульфаниламида и сульфатиазола. СД определяют нанесением на натянутую гидрофильную марлю с 81 ± 2 квадратных отверстий в 1 *см*² равномерного слоя точно 1 *г* высушенного до постоянного веса порошка испытуемого в-ва, на который равномерно в течение 10 мин. спускают из бюретки 25 *мл* диспергирующей жидкости. Марлю с непрошедшим через нее под действием капающей жидкости остатком сушат до постоянного веса. Отношением диспергированной части порошка к исходной навеске его, помноженным на 100, характеризуют СД. Подробно описаны методика и статистич. способ оценки СД. Приведенные результаты показывают различную СД указанных выше в-в и неодинаковую СД каждого из этих в-в в различных жидких средах. Предложено теоретич. объяснение этого явления. Библ. 33 назв. Ю. Вендельштейн

9Л273. **Эмульгирующие свойства гуммиарабика.** Shotton E., Wibberley K. The emulsifying properties of gum acacia. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 105—107 (англ.).—Определено кол-во арабата K, требуемое для стабилизации эмульсии углеводородного масла известного объема, и установлены размеры образующейся межповерхностной пленки. Гуммиарабик, остающийся в промытой эмульсии, крепко удерживается маслом. А. Вавилова

9Л274. **О гидрофильно-липофильном балансе трагаканта.** Guess Wallace L. Note on the hydrophile-lipophile balance of tragacanth. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 11, 736 (англ.).—Установлено, что среднее значение гидрофильно-липофильного баланса трагаканта равно 11,92, что хорошо согласуется с приведенными в литературе данными (13—13,5).

А. В.

9Л275. **Экспоненциальная зависимость для процесса разрушения эмульсий.** Menczel E., Rabinovitz M., Madjor A. Exponential de-emulsification and stability of pharmaceutical emulsions. «Amer. J. Pharmacy», 1960, 132, № 9, 315—324 (англ.).—Описан колориметрич. метод определения скорости разрушения эмульсий, которая, как установлено, подчиняется экспоненциальной зависимости. Такое выражение устойчивости фармацевтич. эмульсий делает возможным сравнение различных эмульсионных систем. Библ. 19 назв. А. Вавилова

9Л276. **Окисление мазевых основ, содержащих животные и растительные жиры, и их стабилизация с помощью противоокислителей.** Zathurecký L., Somoskeöy G. Oxydačné zmeny mastových základov obsahujúcich živočišne a rastlinné tuky a ich ochrana pred žlknutím antioxydantmi. «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 10, 526—531 (словацк.).—Библ. 36 назв. А. В.

9Л277. **Анализ ртутных мазей в безводной среде.** Stachel H.-D. Gehaltsbestimmung von Präzipitatsalbe in wasserfreiem Medium. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 9, 871—878 (нем.)

9Л278. **Мази, содержащие антибиотики и стероиды.** Higuchi Kentarō, Uematsu Kazuo. «J. Antibiotics», 1959, B12, № 4, 310 (японск.).—Краткие указания о применении антибиотиков и стероидов для приготовления мазей. С. Петрова

9Л279. **Получение фармакопейной мази** ***Unguentum Hydrocortisoni acetylati*** **с малым размером частиц.** Boymond P. Unguentum Hydrocortisoni acetylati (Comment préparer en officine une pommade d'une très grande finesse de grain). «Schweiz. Apoth.-Ztg», 1960, 98, № 29, 561—563 (франц.).—Для получения однородной мази нерастворимой в мазевых основах ацетат гидрокортизона (I) растворяют в летучем р-рителе, напр., смеси CH_2Cl_2 + абс. спирт (3 : 1), тщательно растирают и, после удаления р-рителя, смешивают с мазевой основой. Размер частиц I 2—10 *м*μ.

Л. Стекольников

9Л280. **Прочность прессованных таблеток. Часть I. Измерение прочности таблеток и ее связь с силой сжатия. Часть II. Связывание гранул при прессовании.** Shotton E., Ganderton D. The strength of compressed tablets. Part I. The measurement of tablet strength and its relation to compression forces. Part II. The bonding of granules during compression. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 87—96 (англ.).—*I.* Спроектирован аппарат для измерения сопротивления разрушению прессованных таблеток из NaCl. Исследована связь между силой сжатия и прочностью таблеток.

II. На примере прессования таблеток из сахарозы с окрашенной поверхностью гранул исследована дефор-

мация гранул в зависимости от давления прессования. По характеру излома таблеток определяют структурирующую роль гранул при исследованных давлениях. Библ. 8 назв. А. Вавилова

9Л281. **Точность дозировки таблеток.** Sørensen Erling, Jensen Poul Th. Tabletters doseringsnøjagtighed. «Arch. pharmaci og chemi», **1960, 67, № 25,** 1219—1237 (датск.; рез. англ.).—Сравнены несколько методов определения точности дозировки таблеток. Показано, что применение графич. методов облегчает повседневный производственный контроль. Библ. 14 назв. А. В.

9Л282. **Химическая стерилизация.** Davis J. G. Chemical sterilization. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 29—39. Discuss., 39—40 (англ.)

9Л283. **Сокращение цикла стерилизации растворов, нагретых в автоклаве.** Wilkinson G. R., Peacock F. G., Robins E. L. A shorter sterilising cycle for solutions heated in an autoclave. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 197—202 (англ.).—Исследовано быстрое охлаждение бутылок с жидкостью после стерилизации паром. Установлено, что крупные брызги холодной воды вызывают растрескивание бутылок, в то время как тонкораспыленная вода не оказывает подобного действия. Время охлаждения по предложенному методу сравнивают с обычным циклом охлаждения и с охлаждением воздухом в камере. Указано, что быстрое охлаждение бутылок со стерилизуемой жидкостью делает безопасным процесс охлаждения (исключает разрыв бутылок), улучшает качество продукта и снижает его стоимость. А. Вавилова

9Л284. **Применение радиостерилизации в фармацевтической промышленности.** Baruffini A. Sull'impiego della radiosterilizzazione in campo tecnico farmaceutico. «Farmaco. Ed. prat.», 1960, 15, № 11, 685—689 (итал.)

9Л285. **Исследование стерилизующего действия ионов Ag (олигодинамический эффект).** Fîrşirotu Z., Varcovici H., Rosetti Matilda. Cercetări privitoare la acţiunea sterilizantă a ionilor de Ag. (Efect oligodinamic). «Farmacia (RPR)», 1960, 8, № 2, 133—143 (рум.)

9Л286. **Фенольные дезинфицирующие вещества.** Cook A. M. Phenolic disinfectants. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 19—28 (англ.).—Рассмотрены принцип действия, оценка, факторы, влияющие на активность указанных дезинфицирующих в-в (ДВ), а также активность фенольных ДВ в мылах. Приведена классификация ДВ и даны рекомендации по их применению. Библ. 38 назв. А. Вавилова

9Л287. **Новые направления в анализе фармацевтических препаратов.** Schulek F. Neuere Richtungen in der pharmazeutischen Analyse. «Schweiz. Apoth.-Ztg», 1960, 98, № 32, 595—604 (нем.)

9Л288. **Контроль качества препаратов в фармацевтической промышленности.** Easton A. J. Quality control in the pharmaceutical industry. «Chem. Process», 1960, 13, № 10, 30—31, 33—35 (англ.)

9Л289. **Титрование слабых кислот.** Mutschler E., Rochelmeyer H. Beiträge zur Titration schwacher Säuren. «Pharmazie», 1960, 15, № 11, 582—585 (нем.).—Разработан метод титриметрич. определения производных барбитуровой к-ты, сульфамидов, солей алкалоидов и р-ров алкоголятов. В-во растворяют в диметилформамиде и титруют водн. или водно-спирт. р-ром щелочи. Приведены таблицы и графики. М. Старосельская

9Л290. **Реакции для микрохимической идентификации некоторых пероральных диуретиков.** Groenewegen H. Microchemische identiteitsreacties op enkele nieuwe orale diuretica. «Pharmac. weekbl.», 1960, 95, № 11, 345—350 (гол.)

9Л291. **К пламенно-фотометрическому методу исследования основных компонентов лекарственных препаратов.** Pungor E., Király E. Beiträge zur flammenphotometrischen Untersuchung von pharmazeutischen Grundstoffen. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 5, 494—501 (нем.).—Обзор. Библ. 10 назв. М. С.

9Л292. **Анализ неочищенных лекарственных препаратов методом ИК-спектрофотометрии. I. Анализ лекарственных препаратов, содержащих анетол.** Fujita Mitiiti, Nagasawa Motoo. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, 80, № 5, 598—603 (японск.; рез. англ.)

9Л293. **Определение алюминия в лекарственных препаратах.** Kovách Anna, Vastagh Gábor. Bestimmung von Aluminium in Arzneipräparaten. «Pharmaz. Zentralhalle», 1960, 99, № 10, 595—601 (нем.).—Разработан новый комплексометрич. способ определения Al с применением пиридиназорезорцина в качестве индикатора. Р-р, в котором Al находится в виде $Al_2(SO_4)_3$ или $AlCl_3$, доводят до pH 4,6 ацетатным буферным р-ром, прибавляют избыток 0,05 *M* этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), кипятят 3—4 мин. и избыток I оттитровывают из горючего р-ра р-ром $CuSO_4$ в присутствии указанного индикатора. Для определения Al в таблетках или мазях их предварительно кипятят с H_2SO_4 и р-р титруют. Присутствие винной и борной к-т не мешает определению. М. Старосельская

9Л294. **Количественное определение пептона в медикаментах.** Mesnard Pierre, Devaux Guy. Sur le dosage de la peptone dans les médicaments. «Bull. Soc. pharmac. Bordeaux», 1960, 99, № 2, 73—76 (франц.).—Определение пептона (П) в различных лекарственных формах (драже, инъекционные р-ры, гранулы) основано на цветной р-ции с фосфосульфомолибденовым реактивом Folin и Ciocalteu, полученным растворением 100 *г* Na_2WO_4 и 25 *г* молибдата Na в 700 *мл* воды, добавлением 50 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и 100 *мл* конц. HCl. Смесь кипятят 10 час., охлаждают, добавляют 150 *г* Li_2SO_4 и несколько капель бромной воды, кипятят 15 мин. охлаждают и фильтруют. Для определения берут 1 *мл* р-ра П, содержащего 1—3 *мг/мл*, 7,5 *мл* воды, 0,5 *мл* NaOH и 1 *мл* реактива. Р-р определяют фотоколориметрически приблизительно через 30 мин. при 580 *мμ*. Л. Стекольников

9Л295. **Колориметрический метод определения некоторых сульфаниламидных препаратов.** Афанасьев Б. Н., Кружевникова А. И. «Тр. Свердл. с.-х. ин-та», 1960, 7, 357—361.—Навеску препарата растворяют в воде или слабом р-ре KOH, прибавляют 10%-ный водн. р-р хлорамина Т или Б и колориметрируют полученный желтый (до оранжевого) р-р на колориметре Дюбоска. Разработаны методики колориметрич. определения растворимых и нерастворимых норсульфазола и стрептоцида, сульфацила и дисульформина. Метод прост и достаточно точен. А. Вавилова

9Л296. **Кулонометрическое микроопределение мышьяка и сурьмы в органических соединениях. Применение к анализу медикаментов.** Patriarche G. Microdosage coulométrique de l'arsenic et de l'antimoine dans leurs composés organiques — applications au contrôle des médicaments. «J. pharmac. Belg.», 1960, 15, № 9—10, 327—343 (франц.; рез. флам.).—Указанное определение проводили после минерализации препаратов HCl (к-той). Библ. 18 назв. А. В.

9Л297. **Новый колориметрический метод количественного определения хлоральгидрата.** Archer A. W., Haugas E. A. A new colorimetric method for the determination of chloral hydrate. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, № 12, 754—760 (англ.).—Метод основан на образовании устойчивого голубого цианинового красителя при взаимодействии хлоральгидрата (I) с йодэтилатом хинальдина. $CHCl_3$, CCl_3COOH и HCOOH в тех же условиях не дают окрашивания. Интенсивность окраски р-ра подчиняется закону Ламберта — Бера до конц-ии I 100 γ/10 *мл* реакционной смеси. Метод при-

нением для определения I в присутствии продуктов его разложения. Библ. 28 назв. А. Вавилова

9Л298. **Определение примесей бензола и толуола в медицинском бензине.** Zöllner Gyuláné, Vastagh Gábor. Benzol és toluol meghatározása gyógyászati benzinben. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 2, 58—67 (венг.; рез. нем.).—В связи с неточностью фармакопейного метода разработан спектрофотометрич. метод, основанный на абсорбции УФ-света. Метод позволяет определить примеси в кол-ве 0,17—8,05%. Для определения необходимо применение монохроматич. луча. Из резюме авторов

9Л299. **Определение чистоты ундециленовой кислоты хроматографией на бумаге.** Klinkhammer F. Zur papierchromatographischen Reinheitsprüfung der Undecylensäure. «Pharmazie», 1960, 15, № 7, 390—393 (нем.).—Для качеств. определения ундециленовой к-ты (I), обладающей фунгицидными и бактерицидными свойствами, использован с некоторыми изменениями способ хроматографии на бумаге по Матьясу. Исследование оптимальных условий идентификации I показало, что в качестве р-рителя следует применять смесь *н*-бутанола и аммиака 3 : 1, а для идентификации энантола (II) — смесь *н*-бутанола и лед. CH_3COOH 3 : 1. Исследованы различные способы проявления хроматограмм, из них предложены наиболее совершенные: обрызгивание высушенной при 20° хроматограммы сначала 0,5%-ным водн. р-ром $KMnO_4$, затем без высушивания 1%-ным водн. р-ром K_2CrO_4; после высушивания образуются устойчивые томно-коричнёвые полосы I на светло-коричневом фоне (R_f I 0,73). Другой способ — легкое обрызгивание хроматограммы р-ром 0,14 *г* $FeCl_3$ в 100 *мл* дистил. воды и тотчас 1%-ным водн. р-ром $K_4Fe(CN)_6$: образуются белые полосы I на интенсивно синем фоне турнбуллевой сини (R_f I 0,75). Последнюю р-цию дают также себациновая к-та (R_f 0,18), кротоновая, эруковая, рицинолеиновая и олеиновая к-ты. Предел чувствительности для этих к-т и I ~10 γ. Для идентификации II и альдегидов проявляют свежеприготовленным р-ром, который получают растворением 20 *мг* фуксина в воде, прибавлением $NaHSO_3$ до полного обесцвечивания, фильтрованием и подкислением фильтрата несколькими каплями разб. HCl. Альдегиды дают сине-красные полосы на светло-розовом фоне (R_f II 0,95). Хроматографирование и высушивание проводят при 20°. Описанным способом исследованы 3 образца технич. I, причем во всех образцах идентифицирована I и примеси II. Кроме того, в одном из образцов обнаружена примесь себациновой к-ты, а в другом — альдегида с R_f 0,60. Тем же способом исследованы р-р, пудра, мазь и мыло препарата «Бензодерм», содержащего I (в случае пудры, мази и мыла последние экстрагируют теплым петр. эфиром, фильтруют и наносят экстракт на бумагу); во всех лекарственных видах «бензодерма» обнаружена I. Сравнением ширины полос I со стандартными хроматограммами получают полуколич. оценку содержания I в препаратах. Ю. В.

9Л300. **Качественное и количественное определение теофиллина в присутствии глюкозы и салицилата натрия методом хроматографии на бумаге.** Popa M., Sterescu M. Identificarea şi dozarea teofilinei în prezenţa glucozei şi a salicilatului de sodiu, prin cromatografie pe hirtie. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 7, 420 (рум.).—Определение проводилось методом нисходящей хроматографии в системе бутиловый спирт — вода (30 : 15) на ватманской бумаге № 1. После разделения теофиллин (R_f 0,16) и салицилат Na (R_f 0,6) могут быть определены в УФ-свете. Колич. определение проводилось измерением поверхности пятен теофиллина испытуемого образца и эталона, которые были пропорциональны конц-ии. А. Исадченко

9Л301. **Определение пирамидона в безводной среде.** Vasiliev R., Scintee V., Chialda I. Dozarea piramidonului in mediu neapos. «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 6, 347 (рум.).—К р-ру 0,30—0,40 *г* пирамидона в 20 *мл* $CHCl_3$ добавляют 3—4 капли 0,1%-ного р-ра метилового красного в $CHCl_3$ и титруют 0,1 н. $HClO_4$ в диоксане. Результаты приведены в таблице. Точность метода проверялась потенциометрически. Предлагаемый метод может применяться для определения пирамидона в препарате и в смесях, содержащих соли алкалоидов и барбитураты. А. Исадченко

9Л302. **Определение анальгина ванадатометрическим методом.** Носенкова Н. Г. «Тр. Свердл. с.-х. ин-та», 1960, 7, 369—370.—К 5 *мл* р-ра анальгина (I) доливают 19,5 *мл* р-ра H_2SO_4 (1 : 1) и 20 *мл* 0,02 н. р-ра V^{5+}; через 10 мин. добавляют 3 капли 0,2%-ного р-ра фенилантраниловой к-ты и титруют 0,02 н. р-ром соли Мора до резкого изменения окраски индикатора. Окислительный эквивалент (число *мэкв* V^{5+} на 1 *ммоль* I) равен 4,4. Расход окислителя не изменяется в течение 20—30 мин. 1 *мл* 0,02 н. р-ра V^{5+} соответствует 0,0016084 *г* I. Приведена ф-ла расчета содержания I. А. Вавилова

9Л303. **К вопросу об испытании на чистоту лекарственного препарата антифебрина.** Беликов В. Г. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 121—123.—Разработан новый метод открытия анилина в антифебрине, основанный на цветной р-ции анилина с облученным УФ-лучами водн. р-ром нитропруссида Na. Предложенным методом определяют 0,01% примеси анилина в антифебрине. Выводы автора

9Л304. **Определение неостигмина в фармацевтических препаратах.** Biffoli Roberto. Determinazione della neostigmina in preparati formaceutici. «Boll. lab. chim. provinc.», 1959, 10, № 4, 375—379 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Описан способ определения неостигмина (I) непосредственной спектрофотометрией в УФ-части спектра, по величине оптич. плотности при 260 *мμ*; приведена кривая поглощения и калибровочная кривая для вычисления содержания I. Метод позволяет проводить определение на малых кол-вах препарата. Библ. 8 назв. А. Гинзбург

9Л305. **Количественное определение бутадиона.** Генгринович А. И., Сердешнев А. В. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 5, 13—15 (рез. англ.).—Предложен ацидиметрич. метод колич определения бутадиона (I) в среде ацетона. Разработан йодхлорометрич. метод колич. определения I прямым титрованием Na-соли I 0,1 н. солянокислым р-ром JCl в присутствии $NaHCO_3$ и р-ра крахмала. Не уступая по точности ацидиметрическому, этот метод более прост по технике выполнения, чем броматометрический. Выводы авторов

9Л306. **Новый метод фотометрического определения дифениламина в фентиазине.** Pelloni V., Sterescu M. O nouă dozare fotometrică a difenilaminei din fenotiazină. «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 6, 346 (рум.).—0,1 *г* неочищ. фентиазина растворяют в 100 *мл* водн. CH_3OH (1 : 4), центрифугируют и фильтруют. Кол-во р-ра, соответствующее 25—100 γ дифениламина, доводят до 2 *мл* водн. CH_3OH, добавляют 2 *мл* 10 н. H_2SO_4 и 6 капель H_2O_2 и через 20 мин. фотометрируют в трубке длиной 1 *см*. Контрольный р-р готовят растворением 0,09 *г* чистого фентиазина и 0,01 *г* дифениламина в 100 *мл* водн. CH_3OH. Точность метода ±5%. А. Исадченко

9Л307. **Идентификация некоторых применяемых в терапии производных фентиазина при помощи 4,4′-дихлордифенилдисульфимида натрия.** Bogs U., Heims H. Zur Charakterisierung einiger therapeutisch verwendbarer Phenothiazin-Derivate mit Hilfe von 4,4′-Dichlordiphenyldisulfimid — Natrium. «Pharmaz.— Zentralhalle», 1960, 99, № 10, 617—619 (нем.).—С целью идентификации некоторых производных фентиазина (I фентиазин) получены их дисульфимиды (ДС) и определены их т-ры плавления. Установлено, что т-ры плавления ДС различных производных I значительно больше отличаются друг от друга, чем т-ры плавления соответ-

ствующих пикратов. Метод рекомендуется для определения производных I в различных, в том числе и галеновых препаратах. Приведены таблицы. М. С.

9Л308. **Простой метод количественного определения сульфатиазола.** Wójciak Z. Une simple méthode du dosage quantitatif du sulfathiazol. «Bull. Soc. amis sci. et letters Poznan», 1960, C, № 9, 59—64 (франц.)— Метод основан на нейтр-ции р-ра после диазотирования до получения оранжевой окраски (pH 6—7). К 2,5 *мл* р-ра сульфатиазола (I) добавляют 0,5 *мл* 3%-ной HCl и 1 *мл* свежеприготовленного 0,1%-ного р-ра $NaNO_2$, через 5 мин. добавляют 2 *мл* 1%-ного NaOH (pH 6—7) и через 1 час (максим. интенсивность окраски р-ра) р-р фотоколориметрируют. Окраска сохраняется в течение 24 час. Метод позволяет определить 0,01 *мг* I и применим также для определения I в крови и моче. Л. Стекольников

9Л309. **Спектрофотометрическое определение хлоргидрата эфедрина.** Shah R. C., Raman P. V., Gandhi S. B. Spectrophotometric determination of ephedrine hydrochloride. «Indian J. Pharmacy», 1960, 22, № 6, 140—141 (англ.).—Описан спектрофотометрич. метод определения хлоргидрата эфедрина (I) и анализа торговых препаратов, содержащих I, основанный на измерении экстинкции р-ров, содержащих 5, 10, 15 и 20 γ/*мл* I при 207 *мμ* в перегнанной воде и в 0,01, 0,02, 0,05 и 0,1 н. HCl (к-та). Оптич. плотность (ОП) указанных р-ров определяют спектрофотометром Бекмана, модель G 2400. При применении 0,1 н. HCl в качестве р-рителя ОП всех р-ров приблизительно одинакова в течение 2 час. и отвечает закону Бера; ОП чистого образца хлоргидрата псевдоэфедрина одинакова с ОП для I. На определение не влияют такие наполнители таблеток, как крахмал и лактоза; ОП эликсира I определяют, предварительно удалив спирт и хлороформ, нагреванием на водяной бане; при определении ОП мази I экстрагируют 0,1 н. HCl при ~60°, охлаждают, разбавляют и фильтруют. Для анализа капель для носа их разбавляют 0,1 н. HCl. Метод точен и нетрудоемок. Указанным методом нельзя определять I в присутствии фенобарбитона, теофиллина или аминофиллина. В. Ингерман

9Л310. **Комплексометрическое определение органического фосфора в фитине. Сообщение I. Исследование фитината висмута.** Vasiliev R., Sînteе V., Anastosescu Gr., Fruchter J. Dozarea complexometrică a fosforului organic din fitină. Nota I. Contribuţii la studiul fitinatului de bismut. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 7, 421 (рум.)

9Л311. **Фотоколориметрическое определение тропацина, промедола и пахикарпина на основании их реакции с эозином.** Бернштейн В. Н., Чуйко И. В. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 117—120.—Разработаны методики колич. фотометрич. определения указанных препаратов в р-рах, порошках и таблетках на основе их р-ций с эозином. Ошибка определения 3—6%. Открываемый минимум для тропацина 75 γ, промедола и пахикарпина 50 γ в 1 *мл* реакционной смеси. Из выводов авторов

9Л312. **Фотоколориметрическое определение рутина.** Бандюкова В. А. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 124—126.—Указанное определение основано на р-ции азосочетания рутина (I) с диазотированным новокаином (последний легко и быстро диазотируется, давая бесцветное диазосоединение, легко сочетающееся с I в щел. среде). Полученная окраска азокрасителя (оранжево-красная или красная в зависимости от конц-ии I), устойчива в течение 20 мин. и подчиняется закону Ламберта — Бера. Метод очень прост, требует затраты малых кол-в, легко доступных реактивов и ⩽ 15—20 мин. для 2 параллельных определений; открываемый минимум 2,4 γ I. Метод пригоден для определения I в таблетках и растительном сырье. А. Вавилова

9Л313. **Количественный и качественный колориметрический метод анализа оротовой кислоты.** Banchi C., Lomuto E. Analisi colorimetrica qualitativa e quantitativa dell'acido orotico. «Farmaco. Ed. prat.», 1960, 15, № 10, 606—616 (итал.; рез. англ.).—Для качеств. определения рекомендуют цветные р-ции оротовой к-ты (I) с диацетилдиоксимом и тиосемикарбазидом, с резорцином, мурексидом или аллоксаном; для колич. определения — р-цию Folin — Ciocalteau и с фосфорно-вольфрамовой к-той, причем последняя, являясь более чувствительной и быстрой, применена для анализа большого числа фармацевтич. препаратов. Все указанные р-ции проводятся после окисления I. С $FeCl_3$ р-р I приобретает красную окраску, интенсивность которой зависит от конц-ии I. Из резюме авторов

9Л314. **Определение показателя преломления растворов как дополнительной константы для характеристики веществ при термомикроскопическом анализе по Кофлеру.** Wasicky Richard, Wasicky Robert. Die Bestimmung der Brechungswinkel von Lösungen als weiteren Konstanten der bei der thermomikroskopischen Analyse nach Kofler zu charakterisierenden Substanzen. «Pharmazie», 1960, 15, № 11, 579—581 (нем.).—Для более полной характеристики ряда лекарственных препаратов предложено к результатам исследования по Кофлеру добавлять величину показателя преломления, определенного рефрактометром Аббе. В качестве р-рителя применяют воду и пропиленгликоль. Определение проводится на 5—10%-ных р-рах. Приведены таблицы результатов определения. М. Старосельская

9Л315. **Простой микрометод для определения процентного содержания водных растворов.** Fischer R., Pinter E., Auer H. Eine einfache Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen. «Pharmaz. Zentralhalle», 1960, 99, № 6, 299—312 (нем.).—Предложено колич. определение процентного содержания водн. р-ров и бинарных смесей жидкостей с помощью критич. т-ры смешения (КТС). Испытуемым р-ром вместе с соответствующей жидкостью для определения КТС заполняют без отвешивания капилляр (кол-во в-ва для анализа 1—3 *мг*), запаивают, нагревают на столике Кофлера до исчезновения мениска между двумя жидкостями и строят градуировочную кривую: ордината — КТС, абсцисса — процентная конц-ия р-ра; градуировочной кривой пользуются при определении конц-ии соответствующего р-ра. Приведен ряд таблиц: список жидкостей для определения КТС с их физ. характеристиками, указания подбора жидкостей для данного р-ра и значений КТС для р-ров 60 в-в в зависимости от их конц-ий с указанием изменения конц-ии р-ра в % при изменении КТС на 1° (чувствительность). Более подробные данные приведены для смесей CH_3OH-вода, спирт-вода, уксусный ангидрид-лед. CH_3COOH, ацетон-вода, изопропанол-вода и лед. CH_3COOH-вода. Продолжительность определения 15 мин. Кроме указанных выше р-ров, определено процентное содержание в-в в водн. р-рах CH_2O, HCOOH, многоатомных фенолов, местноанестезирующих в-в и различных солей, применяемых в фармацевтич. практике и значащихся в фармакопеях. Библ. 10 назв. Ю. Вендельштейн

9Л316. **Определение фенацетина в таблетках.** Wirth Carlos Martin P. Détermination de la phénacétine dans les comprimés. «Pharmac. acta helv.», 1960, 35, № 11, 575—577 (франц.; рез. нем., итал., англ.).—Предложен колориметрич. метод определения фенацетина (I) в таблетках I, аспирина и кофеина, позволяющий исключить длительную экстракцию и применение больших кол-в р-рителей. Способ может применяться вместо метода Degner и Johnson, модифицированного Wirth. Результаты точны, воспроизводимы, время определения ~1 часа. Из резюме автора

9Л317. **Применение полярографии с переменным током для определения люминала в дозированных ле-**

карственных формах. Lordi N. G., Cohen E. M., Taylor B. L. The application of alternating current polarography in the determination of phenobarbital in dosage forms, «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 6, 371—375 (англ.).—Определение проводят на усовершенствованном полярографе Sargent модель XXI. Метод основан на разбавлении образца с последующим сравнением длины полярографич. волны со стандартом. Анализ проводят в боратном буферном р-ре (pH 8), содержащем 1 моль KNO_3. Приведены оптимальные условия определения (т-ра, pH, напряжение и т. д.). Метод позволяет определять кол-ва люминала (I), порядка 10^{-4} моля. Описана методика определения I в микстурах, парентеральных р-рах, порошках, таблетках. По предложенному методу I нельзя определять в присутствии кофеина, эуфиллина, диуретина, тиамина, а также поверхностноактивных в-в. Аспирин, фенацетин, салицилат Na, атропин, эфедрин, C_2H_5OH (конц-ия $< 1\%$), полиэтиленгликоль (конц-ия $< 0,5\%$) и различные вспомогательные в-ва не мешают определению. Точность метода $\pm 2\%$. Другие барбитураты также могут быть определены по указанному методу. Библ. 15 назв. М. Фишкис

9Л318. Количественное определение бензацина в таблетках. Перельман Я. М., Евстратов К. И. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 10, 35—37.—Показана возможность колич. определения бензацина потенциометрич. титрованием его $HClO_4$ в среде лед. CH_3COOH со стеклянным электродом (погрешность $\sim 1\%$), а также визуально с индикатором кристаллич. фиолетовым (погрешность $\sim 0,1—1,5\%$). Разработана методика потенциометрич. определения бензацина в таблетках, в состав которых входит стеарат Ca, без отделения от наполнителей и приведены результаты анализа таблеток состава (в *г*): бензацина 0,002, сахарной пудры 0,065, крахмала 0,032, стеарата Ca 0,001; относительная ошибка 5%, что следует считать практически приемлемым. А. Вавилова

9Л319. Химические методы определения антибиотиков. X. Колориметрическое определение окситетрациклина. (II). Определение окситетрациклина в препаратах с аскорбиновой кислотой. Kakemi Kiichiro, Yokota Tsuneko, Nadai Tanekazu. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, 80, № 2, 180—183 (японск.; рез. англ.).—5 *мл* р-ра препарата окситетрациклина (I), содержащего 10—200 γ/*мл* аскорбиновой к-ты (II), пропускают через колонку с пермутитом, обработанным к-той. Колонку промывают 5×10 *мл* дистил. воды для удаления II и затем I вымывают 20 *мл* 0,2 н. NaOH. Элюат собирают в приемник, содержащий по 4 *мл* 1 н. HCl (к-ты) и 1 н. CH_3COOH; общий объем р-ра доводят до 50 *мл*. К 5 *мл* р-ра добавляют 1 *мл* хлористого *n*-нитробензолдиазония, нагревают 25 мин. при 70°, охлаждают и измеряют оптич. плотность р-ра при 440 *мμ*. Полученные значения активности I совпадают с данными биологич. методов. Установлено, что I быстрее разлагается в смеси с II, чем в чистом препарате. I. Сообщение IX см. РЖХим, 1961, 6Л311. Из резюме авторов

9Л320. Ферментативный метод определения фосфата преднизолона в фармацевтических препаратах. Boon P. F. G. An enzymatic method for the determination of prednisolone phosphate in pharmaceutical preparations. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, Suppl., 159—163 (англ.).—Метод основан на ферментативном гидролизе фосфорного эфира преднизолона, экстрагировании получаемого преднизолона эфиром или $CHCl_3$, выпаривании р-ра, растворении сухого остатка в спирте и спектрофотометрировании р-ра [λ(макс.) 242 *мμ*; $E^{1см}_{\%}$ 415]. Метод применим для анализа препаратов фосфата преднизолона, частично разрушенных вследствие длительного или неправильного хранения. А. Вавилова

9Л321. Об индентификации растительных веществ в лекарственных формах. Муравьева Д. А. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 187—192.—Проведенными исследованиями установлена возможность микроскопич. идентифицирования растительных в-в в лекарственных формах: в порошках с листьями наперстянки, травой термопсиса, корнем ипекакуаны, корневищем ревеня; в пилюлях с порошками солодкового, валерианового и алтейного корней, корневища аира, горечавки, одуванчика, а также пшеничной муки и порошка из плодов шиповника; в свечах с листьями наперстянки. Библ. 11 назв. А. Вавилова

9Л322. Применение жидкой амальгамы цинка для количественного определения арбутина в листьях толокнянки. Тимошенко М. И. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 138—140.—Разработана методика колич. определения арбутина в листьях толокнянки, а также анализа галеновых препаратов с применением жидкой амальгамы Zn; способ не требует дорогих реактивов и сложного оборудования. Преимущество метода перед методом Цехнера заключается в том, что применяемый Zn в виде амальгамы не содержит примесей As. Из резюме автора

9Л323. Бумажная хроматография антрахинонового сырья. Краус Любомир. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 6, 64—70.—Обзор. Библ. 85 назв. А. В.

9Л324. Микроскопический метод анализа смешанных неорганических и органических соединений Австрийской фармакопеи. Kuhnert M., Brandstätter-Kuhnert M. Zur mikroskopischen Identitätsprüfung der anorganisch-organischen Verbindungen des Österreichischen Arzneibuches. «Scientia pharmac.», 1960, 28, № 2, 150—160 (нем.).—Разработан способ анализа солей органич. к-т с неорганич. основаниями по определению т-ры плавления и идентификации катиона. Метод применим для 70% смешанных солей Австрийской фармакопеи 9. Для идентификации катиона применяют простые микрохим. р-ции. Библ. 10 назв. М. Старосельская

9Л325. Установка для производства антибиотиков. Валашек Е. Р., Смиренский С. П., Сойфер Р. Д. «Ветеринария», 1960, № 12, 59—63.—Спроектирована установка для произ-ва антибиотиков (биомицин, террамицин, пенициллин и др.), витаминов (B_{12}, B_2), а также комплексов антибиотиков с витаминами, кормовых дрожжей и т. д. методом глубинной ферментации в закрытых ферментаторах. Установка рекомендована для внедрения в животноводческие хозяйства Приведены описание и принципиальные технологич. схемы получения культуральной жидкости и сухого концентрата, технико-экономич. показатели установки и также эффективность ее применения. А. Вавилова

9Л326. Лекарственные препараты Румынии. Medicamente romîneşti. Bucureşti, Minister. Sănăt. şi Preved. Soc. şi Minister. Industr. Petrol. şi Chim., 1960, 371 p., il. (рум.)

9Л327. Годичный справочник по продуктам химической и фармацевтической промышленности за 1960 год. Изд. 76-е. Annuaire des produits chimiques et de la droguerie, 1960. 76-e éd. Paris, Ann. internat. Rousset, 1960, LXXIX, 2180 p., ill. (франц.)

9Л328. Производство рибофлавина (Хэхуансуды шэнчань). Жань Хуа. Пекин, Цингунъе чубаньша, 1960, 42 тыс. иерогл., 0.30 юаня (кит.)

9Л329. Устройство для распыления жидких лекарственных препаратов. Кобаяси Итио, Сато Масатоси (Кёрицу ноки кабусики кайся). Японск. пат. 986, 20.02.60.—Описание конструкции принципа действия указанной установки. А. В.

9Л330. Получение производных сульфомочевины. Pantlitschko Martin. Verfahren zur Herstellung von neuen Sulfonylharnstoffen. (Anton von Waldheim

Chem.-Pharm. Fabrik). Австр. пат. 204563, 25.07.59.— Соединения ф-лы $RSO_2NHCONHR'$ (I), (R и R' — алкил, циклоалкил или алкилциклоалкил с 3—8 атомами C, которые содержат в качестве заместителя один или несколько атомов галоида, CNS-группу или замещ. фенил, причем по меньшей мере один из заместителей должен содержать галоид или CNS-группу), обладающие пролонгированным антидиабетич. действием при низкой токсичности, получают из соединений, содержащих группу RSO_2-, введением остатка NHCONHR. 171 *г* 4-хлор-бутанолсульфамида заливают 130 *мл* ацетона, прибавляют 40 *г* 10%-ного р-ра NaOH, затем приливают по каплям при перемешивании и 10° 99 *г* *н*-бутилизоцианата (II), перемешивают до исчезновения запаха, разбавляют водой, осадок отделяют, фильтрат осторожно подкисляют, охлаждают и фильтруют. Осадок растворяют в разб. NH_4OH, осветляют углем, подкисляют, осадок отделяют, перекристаллизовывают из разб. спирта и получают I ($R = 4\text{-}ClC_4H_8$, $R' = C_4H_9$), выход — 83%, т. пл. 86—88°. Аналогично получают I (приведены R, R' выход в %, и т. пл. в °C): $4\text{-}ClC_4H_8$, $4\text{-}ClC_4H_8$, 63, 72—73; ClC_4H_8, C_3H_7, 87, 82—83; циклогексил, ClC_4H_8, 86, 118—120; $n\text{-}ClCH_2C_6H_4$, C_3H_7, —, 143—144; хлорметилциклогексил, C_4H_9, 72, 118—119.

А. Гинзбург

9Л331. Получение производных сульфомочевины. Korger Gerhard, Wagner Hans, Aumüller Walter. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1032734, 27.11.58.—Патентуются соединения, обладающие пролонгированным антидиабетич. действием ф-лы $C_6H_5(CH_2)_nSO_2NHCONHR$ (I) (R — алифатич. или циклоалифатич. углеводородный радикал, который может содержать в цепи атом O или S, *n*-2—4). 16 *г* 2-фенилэтансульфамида, т. пл. 121—123°, 27 *г* безводн. K_2CO_3 и 150 *мл* ацетона нагревают 30 мин. при 55° и перемешивании, прибавляют по каплям р-р 10 *г* изобутилизоцианата в 20 *мл* ацетона, перемешивают 12 час, ацетон отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 500 *мл* воды, осветляют углем и осторожно подкисляют 2 н. HCl. Осадок отделяют, кристаллизуют из 250 *мл* CH_3OH и получают 18,3 *г* (75%) I (R = *изо*-C_4H_9, *n*-2) т. пл. 180—181°. Получены также I (приведены R, *n*, выход в % и т. пл. в °C): циклогексил, 2, 71, 204—205; *н*-гексил, 2, 80,3, 106—108; 3-метоксипропил, 2, 70, 133—135; 2-фенилэтил, 2,80, 130—132; аллил, 2, 67,6, 151—153; циклогексил, 3, 77, 158—159; *изо*-C_4H_9, 3,68, 129—121; *изо*-C_4H_9, 4, 60, 115—117.

М. Старосельская

9Л332. Получение диоксиалкильных эфиров. Suter Hans, Zutter Hans. Verfahren zur Herstellung neuer *Bis*-(oxy-alkyl)-äther. [Eprova A.-G.]. Швейц. пат. 334846, 31.01.59.—Патентуются соединения ф-лы $HOCR_2CH_2OCH_2CR_2OH$ (R — низший алкил), обладающие седативным и снотворным действием. 802 *г* Mg-стружки заливают 2 *л* сухого эфира, прибавляют 50—100 *мл* неразбавленного C_2H_5Br, затем прибавляют по каплям при охлаждении р-р 3600 *г* C_2H_5Br в 4500 *мл* сухого эфира (4—5 час.), перемешивают 1 час, прибавляют по каплям р-р 1240 *г* диэтилового эфира дигликолевой к-ты в 2700 *мл* сухого эфира (4 часа), перемешивают 1 час, кипятят 30 мин., выливают на смесь 6 *кг* толченого льда и 1 *кг* NH_4Cl, эфирный слой отделяют, к водн. слою прибавляют конц. HCl до pH 7,5—8 (~3 *л*) и экстрагируют эфиром (4 × 5 *л*). Экстракты сушат Na_2SO_4, осветляют активированным углем, эфир отгоняют, остаток сушат в вакууме при 40—60°, охлаждают, фракционируют в вакууме и получают *бис*-(2-окси-2-бутилгексиловый-1)-эфир, т. пл. 79—80°.

М. Старосельская

9Л333. Получение ангидридов высокомолекулярных жирных кислот. Nichols Joseph, Schipper Edgar S. Method for preparing anhydrides of high molecular weight long-chain fatty acids. [Ethicon, Inc.]. Пат. США 2877247, 10.03.59.—Соединения, обладающие бактерицидным действием, получают р-цией жирных к-т с алкилхлорформиатом в присутствии низшего алифатич. третичного амина в инертном р-рителе при низких т-рах. В качестве промежуточных продуктов получают ацилалкилкарбонаты. Получены новые ангидриды ф-лы $[C_6H_{13}COX(CH_2)_7CO]_2O$, (X — 1,3-глицидилиден, $CH_2{=}CHCH_2$, CH_2CH_2CO, $CH{=}CHCO$, OCHCHCO, $CH_2{=}CH{=}CH_2$). 4,11 *г* *изо*-C_4H_9OOCCl прибавляют по каплям к 9,36 *г* 12-оксо-10,11-эпоксистеариновой к-ты (I) и 3,06 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 300 *мл* сухого $C_6H_5CH_3$ при т-ре от —5 до —10°, перемешивают 30 мин, прибавляют 9,36 *г* I и 3,06 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 300 *мл* толуола, кипятят 30 мин., фильтруют, фильтрат упаривают, остаток промывают 10%-ным K_2CO_3 и водой, сушат, перекристаллизовывают из эфира и получают 18,1 *г* ангидрида 12-оксо-10,11-эпоксистеариновой к-ты, т. пл. 71°. Получены также ангидриды: (приведены к-та и т. пл. в °C) 12-оксоолеиновая 51, 12-оксоэлаидиновая, 76; 9,12-диоксо-10,11-эпоксистеариновая, 103; 9,12-диоксо-10,11-октадециловая, 108; олеиновая 22; линолевая —3(—1)°.

И. Берлин

9Л334. Двучетвертичные аммониевые соли β-аминоэтиловых эфиров β-амино-α-метилпропионовой кислоты. Mizzoni Renat H. Bis quaternary ammonium compounds of beta amino ethyl β'-amino-α-methylpropionates. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2934538, 26.04.60.—Взаимодействием хлорангидрида метакриловой к-ты (I) с β-аминоспиртами получены эфиры $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2R'$, превращенные действием аминов в соединения $RCH_2CH(CH_3)COOCH_2CH_2R'$ [IIа—д, где **а** $R = R' = C_4H_8N$; **б** $R = C_5H_{10}N$, $R' = N(C_2H_5)_2$; **в** $R = C_5H_{10}N$, $R' = N(CH_3)_2$; **г** $R = R' = C_5H_{10}N$; **д** $R = N(CH_3)_2$, $R' = C_4H_8N$], двучетвертичные соли которых обладают ганглиоблокирующей активностью. К р-ру 20,7 *г* I в 100 *мл* C_6H_6 постепенно добавляют 23 *г* β-пирролидинэтанола, кипятят 225 мин., продукт растворяют в воде, подщелачивают, извлекают эфиром, перегоняют, фракцию (т. кип. 75—88°/0,12 *мм*) кипятят 4 часа с 5,8 *г* пирролидина и отгоняют IIа, т. кип. 110—119°/0,15 *мм*, $n^{24}D$ 1,4823, дийодметилат т. пл. 174,4—176,4° (из CH_3OH). Аналогично синтезируют [указаны в-во, т. кип. в °C/*мм*, *nD* (т-ра в °C) и т. пл. в °C дийодметилата и дихлоргидрата]: IIб, 103—115/0,35, —, 159, 212—213; **в**, 91—99/0,1, 1,4597 (22,2), 168 (безводн.), [т. пл. 103—107° (сесквигидрат)], 223—224; **г**, 119—132/0,15, 1,4759 (26), 187—188, —; **д**, 70—98/0,1, 1,4532 (25), 122,5—123, —. Э. Б.

9Л335. Эфиры 3-метил-3,5-диоксипентановой кислоты. Wolf Donald F., Hoffman Carl H. Esters of 3-methyl-3,5-dihydroxy pentanoic acid. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2915551, 1.12.59.—Патентуются соединения ф-лы $RCOOCH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH_2COOR'$ (I, II к-та), получаемые при р-ции 4-ацилоксибутанона-2 с эфирами бромуксусной к-ты (III к-та) в присутствии Zn. В частности патентуется этиловый эфир 3-метил-3-окси-5-ацетоксипентановой к-ты. 120 *г* гранулированного Zn обрабатывают разб. HCl, промывают последовательно водой, ацетоном и C_6H_6 и высушивают путем отгонки остатков воды с C_6H_6. К приготовленному таким образом Zn прибавляют за 1,25 часа при т-ре кипения смесь 124 *г* 4-ацетоксибутанона-2, 166 *г* этилового эфира III и 450 *мл* абс. эфира, размешивают 1—2 часа, жидкую фазу декантируют в 400—500 *г* смеси воды и льда, обрабатывают 85 *мл* конц. HCl, эфирный слой промывают насыщ. р-рами $NaHCO_3$ и NaCl, водн. слой извлекают $CHCl_3$ (100 *мл* × 2), вытяжку промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, объединяют с эфирным слоем, высушивают и перегоняют; получают I ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) (Iа), т. кип. 89—91°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4420. К р-ру 47,5 *г* Iа в 100 *мл* спирта прибавляют 50 *мл* воды и 1 каплю 1%-ного р-ра фенолфта-

леина в спирте, нагревают до 60°, обрабатывают при размешивании 6,4 н. р-ром NaOH до появления окрашивания (2 эквивалента NaOH), охлаждают, прибавляют 2 эквивалента 6,4 н. HCl, упаривают в вакууме при 60—65° (т-ра бани), остаток высушивают отгонкой с $CHCl_3$, выдерживают в вакууме 1 час, извлекают $CHCl_3$ (200 *мл* × 2), вытяжку высушивают $MgSO_4$ и упаривают в вакууме; получают смесь рацемич. **II** и β-метил-β-окси-δ-валеролактона (**IV**), которую растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют р-р 26 *г* N,N'-дибензилэтилендиамина (**V**) в 100 *мл* CH_3OH, размешивают ~12 час., прибавляя для осветления р-ра небольшое кол-во CH_3OH, отгоняют в вакууме CH_3OH, извлекают 50 *мл* $CHCl_3$, водн. фазу упаривают в вакууме, остаток растворяют в 125 *мл* горячего CH_3OH и прибавляют 1 *л* эфира; получают соль 1 молекулы **V** с 2 молекулами **II** (**VI**), т. пл. 124—125°. К р-ру 15 *г* **VI** в 100 *мл* воды прибавляют 56 *мл* 1 н. NaOH, промывают эфиром и подвергают лиофильной сушке; получают 15 *г* Na-соли **II**. Аналогично получают соли других щел. и щелочноземельных металлов. Р-р 44,4 *г* **VI** в 100 *мл* воды обрабатывают 170 *мл* 1 н. NaOH, промывают эфиром, пропускают через Амберлит IR 120, элюат подвергают лиофильной сушке, остаток растворяют в $CHCl_3$, высушивают $MgSO_4$, упаривают в вакууме и перегоняют в высоком вакууме; 0,84 *г* дистиллята (90°/0,3 *мм*) растворяют в небольшом кол-ве ацетона, прибавляют эфир до появления мути и охлаждают смесью ацетон-сухой лед; получают чистый **IV**, т. пл. 27—28°. Р-р 61 *г* хлоргидрата бензгидриламина в 0,5 *л* воды подщелачивают 2,5 н. NaOH, извлекают $CHCl_3$ (100 *мл* × 3), вытяжку высушивают $MgSO_4$ и упаривают. К остатку прибавляют 18 *г* **IV** в небольшом кол-ве $CHCl_3$, упаривают в вакууме, остаток нагревают 1 час при ~100°, растворяют в $CHCl_3$, промывают избытком разб. HCl, р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают $MgSO_4$, упаривают, остаток растворяют в 0,8 *л* кипящего эфира, обрабатывают 5 *г* угля, упаривают до 0,2 *л*, охлаждают при ~0°, фильтруют, маточный р-р снова упаривают и фильтруют; получают бензгидриламид **II** (**VII**), который после повторной кристаллизации из эфира имеет т. пл. 94—96°. Смесь 6,6 *г* **IV** и 10 *г* *d*-α-фенетиламина нагревают 1 час при 100—110°, растворяют в $CHCl_3$, промывают последовательно 1 н. HCl, насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают и упаривают; получают *d*-α-фенетиламид **II** (**VIII**). Препараты способствуют росту цыплят и стимулируют развитие *Lactobacillus acidophilus* и других молочнокислых бактерий. Приведены ИК-спектры для **IV**, **VII** и **VIII**. А. Травин

9Л336. Получение динитрила ацетилглутаминовой кислоты. Griot Rudolf. Verfahren zur Herstellung von Acetylglutaminsäuredinitril. [Siegfried A.-G.]. Швейц. пат. 335396, 14.02.59.—Патентуется способ получения соединений, применяемых как лекарственные в-ва и промежуточные продукты синтеза лекарственных в-в. 1 моль ацетиламиноциануксусного эфира суспендируют в 300 *мл* диоксана, прибавляют 5 *мл* триэтиламина, нагревают до 45—60° и прибавляют по каплям при указанной т-ре 1 моль акрилонитрила. Затем нагревают до 50—60°, нейтрализуют CH_3COOH, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 2-кратном объеме 15%-ного спирта, охлаждают, осадок отделяют, перекристаллизовывают из 800 *мл* горячей воды и получают динитрил-N-ацетил-α-карбэтоксиглутаминовой к-ты (**I**), т. пл. 101—102°. 1 моль **I** прибавляют отдельными порциями при 5° к р-ру 1 моля KOH в 500 *мл* воды и 1 *л* спирта, через 2 часа нейтрализуют HCl (к-той) до pH 7 и концентрируют в вакууме до 400 *мл*. Остаток оставляют на длительное время при —5°, подкисляют несколько меньшим рассчитанного кол-вом HCl (к-ты) и декарбоксилируют нагреванием на кипящей водяной бане. Затем выпаривают досуха, остаток растворяют в этилацетате, фильтруют, р-ритель отгоняют, остаток фракционируют в глубоком вакууме и получают динитрил ацетилглутаминовой к-ты, т. пл. 48,5—49° (из C_4H_9OH) $n^{20}D$ 1,478. М. Старосельская

9Л337. Способ получения аминоалкиламинометиленмалононитрилов. Surrey Alexander R. Aminoalkylaminomethylenemalononitriles and their preparation. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2928831, 15.03.60.—Обладающие аналгетич. и ганглиоблокирующим действием соединения общей ф-лы $RR'N—A—N(R'')CH{=}C(CN)_2$ (**I**) (R и R' — низшие алкилы или циклоалкилы (один из них может быть H) или NRR' — гетероциклич. радикал, R'' — аралкил, диалкиламиноалкил или H, A — алкилен] их соли с нетоксичными к-тами и четвертичные аммониевые соединения получены р-цией диаминов ф-лы RR'NANHR'' (**II**) с этоксиметиленмалононитрилом (**III**). К р-ру 7 *г* **III** в 140 *мл* абс. спирта прибавляют за 20 мин. при перемешивании 6,7 *г* **II** ($R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$, $A = C_2H_4$), перемешивают 1 час, прибавляют 17,5 *мл* 3,28 н. р-ра HCl (газа) в спирте, затем сухой эфир, охлаждают на льду, осадок отделяют, кристаллизуют из *изо*-C_3H_7OH, сушат 24 часа при 100° и получают 10,8 *г* хлоргидрата (ХГ) **I** ($R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$, $A = C_2H_4$), т. пл. 149,1—150,1°, основание, т. пл. 60°, бромметилат (БМ), т. пл. 177—178,7° (из *изо*-C_3H_7OH). В сходных условиях получены **I** [приведены R,R' или NRR', R'', A, т. пл. в °C, т. пл. в °C ХГ и БМ]: *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, H, C_2H_4, —, 114,2—115,2, 168,2—169,2 (из *изо*-C_3H_7OH); *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, H, C_4H_8, —, 96,4—97,4 (из *изо*-C_3H_7OH-эф.), —; C_2H_5, C_2H_5, H, C_3H_6, —, 152,6—154,7 (из *изо*-C_3H_7OH), 151,5—153,4 (из *изо*-C_3H_7OH); циклопентил, H, H, C_3H_6, —, 139,6—142,5, —; пиперидил, H, C_2H_4, 117,9—119,4, 224—225,5, 210,6—211,8; морфолил, H, C_2H_4, 115—116 (из C_6H_6), 216,6—218,6, 198,6—200,4 (из CH_3OH); OHC_2H_4, H, H, C_2H_4, —, 161—163 (из CH_3OH) —; CH_3, CH_3, $C_6H_5CH_2$, C_2H_4, —, 198,4—199,4 (из *изо*-C_3H_7OH), —; C_2H_5, C_2H_5, $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, C_2H_4, —; дихлоргидрат, т. пл. 167,4—168,8 (из *изо*-C_3H_7OH), дибромметилат, т. пл. 252—252,2° (из CH_3OH). М. Брауде

9Л338. Способ получения моно-Са-соли гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты. Pfanz Hermann, Wieduwilt Hans. Verfahren zur Herstellung des Monocalciumsalzes der Hexamethylendiamintetraessigsäure. [VEB Fahlberg-List Chemische und Pharmazeutische Fabriken]. Пат. ФРГ 1067032, 14.04.60.—Для получения моно-Са-соли гексаметилендиаминтетрауксусной к-ты (**I**; **II** к-та) **II** вводят в р-цию с 1 молем $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$ или **II** обрабатывают 1 молем ди-Са-соли **II**. Патентуемая **I**, в отличие от применяемых в терапии, диссоциирующихся на ионы Са, глюконата Са или тиосульфата Са, не вызывает при инъекции побочных действий (ощущение жара, недомогание), в то же время отличается от легко переносимой организмом смешанной Са-ди-Na-соли **II**, диссоциацией на ионы Са. Р-ры **I** устойчивы до pH 6. Понижение т-ры замерзания р-ра **I**, содержащего 10 *мг* Са в 1 *мл* воды 0,64°, то же для сыворотки крови 0,56°: р-р **I** изотоничен крови без применения добавлений. Примеры. а) К суспензии 17,418 *г* **II** в 100 *мл* воды прибавляют частями при размешивании 3,705 *г* $Ca(OH)_2$, окончательного растворения достигают размешиванием при 50°. Р-р обрабатывают активированным углем, фильтруют, разливают в ампулы и стерилизуют. Для получения твердой **I** р-р выпаривают в вакууме досуха или к р-ру прибавляют 160 *мл* CH_3OH, оставляют на несколько часов, фильтруют, промывают 50%-ным CH_3OH, затем чистым CH_3OH, сушат в вакууме при 100° над P_2O_5 и получают **I** с 1 молем кристаллизационной воды. Аналогично, но сразу при 50° из 17,418 *г* **II** в 125 *мл* воды и 5,005 *г* $CaCO_3$ получают **I**. б) К суспензии 10,611 *г* безводн. ди-Са-соли **II** в 125 *мл* воды прибавляют при размешивании и 20° 8,709 *г* **II** и получают р-р **I**, который перерабатывают по примеру (а). Ю. Вендельштейн

9Л339. Получение N-ацильных производных аминокислот. Уэда Такэо, Като Тэйбу, Тоёсима Сигэси. [Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 9568, 9.11.56.—Патентуется способ получения соединений, обладающих антивирусным действием. 1,89 *г* диэтилового эфира L-аспарагиновой к-ты (I к-та), растворяют в смеси 1,5 *мл* пиридина и 5 *мл* ацетона, медленно при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям 2,4 *г* лаурилхлорида, нагревают 30 мин., охлаждают, выливают в ледяную воду, осадок обрабатывают эфиром, экстракт промывают разб. р-ром Na_2CO_3 и водой, сушат Na_2SO_4, эфир отгоняют и получают 3 *г* диэтилового эфира (ДЭ) N-лаурил-I (II к-та), т. пл. 63—64° (из CH_3OH). К смеси 0,52 *г* ДЭ II и 5 *мл* спирта прибавляют р-р 0,55 *г* $BaSO_4$ в 5 *мл* воды, кипятят 1 час, охлаждают, осадок переносят в охлажденную разб. HCl, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают и получают 0,35 *г* II, т. пл. 115—116° (из водн. сп.). Аналогично получают N-лаурильные производные к-т (приведены к-та, т. пл. в °С и т. пл. в °С эфира): L-глутаминовая, 100—101,5, ДЭ, 60—61,5; DL-α-аминоизовалериановая 91—92, этиловый эфир (ЭЭ), 55,5—56; L-тирозин, 127—128, ЭЭ, 77—78; DL-метионин, 69—70, ЭЭ, 55—56; DL-фенилаланин, 98—99, метиловый эфир (МЭ), 65—66; L-гистидин, 158—159, МЭ, 83—85; DL-триптофан, 163—164, МЭ, 90—92. Получен также диметиловый эфир N,N-дилаурил-L-цистина, т. пл. 91—93°, к-та, т. пл. 166—167°. И. Берлин

9Л340. Разделение энантиоморфных смесей. Dowling Basil B. Resolution of enantiomorphic mixtures. [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2898358, 4.08.59.—Патентуется способ разделения рацемич. α-аминокарбоновых к-т, напр. DL-глутаминовой к-ты (DL-I), ее солей и галоидгидратов на кристаллич. D- и L-формы. В пересыщ. р-р рацемата вносят затравку из кристаллов одной или обеих энантиоморфных форм, вызывающую избирательную кристаллизацию этих форм. Размеры кристаллов D- и L-форм в затравке отличаются друг от друга ⩾ 100 меш, что предопределяет размер выпадающих кристаллов. По размеру частиц осадка его можно разделить на 2 фракции, в каждой из которых содержится преимущественно одна энантиоморфная форма. В 203,5 *г* р-ра, содержащего 54% (по весу) хлоргидрата DL-I при 40° вносят затравку из 5,6 *г* L-I (+25 меш) и 0,2 *г* D-I, (—200 меш), перемешивают 1 час при 30°, кристаллы отфильтровывают промывают, сушат, просеивают и получают 14,3 *г* фракции (+25 меш), содержащей 13,8 *г* (96,5%) L-I, выход 14,9%. Ю. Зеликсон

9Л341. Продукты конденсации альдегидов. Stevens George, de, Heymann Hans, Mayer Rudolph Leopold. Polyhydric-aldehyde condensation products. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2910484, 27.10.59.—Продукты поликонденсации соединений общей ф-лы $RC_6H_3(OH)_2$ с альдегидами общей ф-лы R'CHO (R — COOH или SO_3H; R' — ароматич. монокарбоциклич. или гетероциклич. моноциклич. радикал, содержащий 1 гетероатом) в частности 2,5-диоксибензойной к-ты (I), 2,3-диоксибензойной к-ты (II) или 3,5-диоксибензойной к-ты (III) с диацетатом 5-нитрофурфурола (IV), являются антикоагулянтами, препятствуют росту бактериофагов и могут применяться в качестве лекарственных в-в при лабораторных исследованиях крови и для устранения паразитич. бактериофагов в произ-ве антибиотиков. Поликонденсацию проводят кипячением смеси в среде водн. р-ра сильного неорганич. основания, напр. NaOH, или водн. р-ра сильной неорганич. к-ты, напр. H_2SO_4. Получаемые полимеры очищают диализом (вода). Примеры. а) Смесь 7,7 *г* 3,4-диоксибензойной к-ты (V) и 5,3 *г* бензальдегида (VI) в 50 *мл* 50%-ной водн. H_2SO_4, кипятят при размешивании 5 час., осадок фильтруют, промывают водой и растворяют в 100 *мл* 5%-ного водн. NaOH. Р-р диализуют (дистил. вода) 3 дня, применяя целлофановую мембрану и подкисляют 10%-ной водн. HCl до pH 2. Темный аморфный осадок центрифугируют, промывают водой, сушат при 100° в вакууме и получают 0,85 *г* полимера. б) К р-ру 7,7 *г* I в 100 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaOH прибавляют 4,4 *г* фурфурола (VII) и кипятят 6 час. при энергичном размешивании. По охлаждении диализуют 2 дня (дистил. вода) с целлофановой мембраной и подкисляют 10%-ной HCl. Черный осадок фильтруют, промывают водой, сушат в вакууме над H_2SO_4 и получают 1,6 *г* продукта. Вместо подкисления к щел. р-ру можно прибавлять смесь 500 *мл* спирта и 100 *мл* ацетона, причем осаждается Na-соль полимера. Аналогично примерам (а) и (б) получены (указаны исходные продукты и их кол-во в *г*, кол-во полученного полимера в *г*): аналогично (а) **I**, 7,7 и **VI**, 5,3, 1,2; **III**, 7,7 и **VI**, 5,3, 6,2; **I**, 7,7 и 4-диметиламино-**VI**, 7,5, 0,4; **I**, 7,7 и Na-соль 4-метоксибензальдегид-3-сульфокислоты, 12,0 ,2,6; **III**, 15,4 и тиофен-2-альдегид (**VIII**), —, 0,3; аналогично примеру (б): **I**, 7,7 и пиридин-4-альдегид, 5,2, 0,26; 3,4-диоксибензойная к-та, 7,7 и **VII**, 4,4, 2,15; **I**, 7,7, и **IV**, 13,9, 1,8; **I**, 9,5 и **IV**, 13,9, 10,0; **II**, 5,0, и **IV**, 8,0, 0,78; **I**, 7,7 и 3,4-дихлор-**VI**, 8,8, 0,15; **II**, 7,7 и **VIII**, 5,6, 0,1; **III**, 15,4 и **IV**, 24,4, 6,1; **I**, 15,4 и **VIII**, 11,2, 0,12; **I**, 7,7 и 4-нитро-**VI** (7,6, 1,92. в). Смесь 9,5 *г* 2,5-диоксибензолсульфокислоты (**IX**) и 5,2 *г* пиридин-3-альдегида в 100 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaOH, кипятят 8 час. при размешивании. По охлаждении устанавливают pH 7, диализуют (дистил. вода), выпаривают досуха, вязкий остаток промывают эфиром, смесью эфира и диоксана и растирают со спиртом. Коричневый остаток промывают спиртом, сушат над H_2SO_4 и получают 6,12 *г* полимера. Аналогично из 9,5 *г* **IX** и 4,4 *г* **VII** получают 5 *г* полимера; из 7,7 *г* **III** и 5,35 *г* пиридин-4-альдегида получают 1,26 *г* полимера. Ю. Вендельштейн

9Л342. Новые алкоксиацетофеноны и родственные кетоны с основными заместителями. Nouvelles-alcoxy acétophénones et cétones basiques qui s'y rattachent [Recherches et Techniques Appliquées]. Франц. пат. 1173137, 20.02.59.—Взаимодействием *п*-(R-окси)-ацетофенонов (**Iа—в**; всюду **а** R = *н*-C_6H_{13}, **б** R = *н*-C_7H_{15}, **в** R = *н*-C_8H_{17}) с морфолином, пиперидином и CH_2O по Манниху синтезированы β-морфолиноэтил- и β-пиперидиноэтил-*п*-(R-окси)-фенилкетоны (**IIа—в**) и (**IIIа—в**), соли которых при слабой токсичности обладают анестезирующей активностью, в 10—30 раз превышающей активность кокаина. Токсичность **IIIа—в** несколько выше токсичности соединений **IIа—в.** 0,25 моля фенола в р-ре 0,25 *г* Na в 125 *мл* спирта и 25 молей *н*-$C_7H_{15}Br$ кипятят 4 часа и выделяют фенокси-*н*-гептан (**IV**), выход 80,6%, т. кип. 98—99°/1 *мм*. 0,4 моля **IV**, 60 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* $ZnCl_2$ кипятят 30 мин., выливают в воду, органич. слой растворяют в эфире и выделяют **Iб**, выход 58%, т. кип. 166—167°/ /3 *мм*, т. пл. 45°. Аналогично получают (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С): **Iа,** 86, 147—148/3, —; **Iв** 74,5, 166—167/2, 32. 0,05 моля **Iб** и 0,05 моля хлоргидрата (ХГ) морфолина растворяют в 15 *мл* теплого спирта, добавляют 2,3 *г* триоксиметилена (**V**), кипятят 3 часа, добавляют 1,5 *г* **V**, кипятят 1 час, отгоняют спирт и получают ХГ **IIб**, выход 46,5%, т. пл. 160° (из ацетона). Аналогично синтезируют (указаны в-во и т. пл. в °С) **IIа,** 160; **в,** 159; **IIIа,** 155, **б,** 151; **в** 140. Тем же путем синтезированы **I**, (R = $C_{10}H_{21}$), выход 59%, т. кип. 194—195°/4 *мм*, т. пл. 37°, и ХГ соответствующих **II** и **III**, т. пл. 149 и 142°, обладающие значительной токсичностью. Э. Бамдас

9Л343. Способ получения первичных диарилзамещенных спиртов, обладающих основными свойствами. Stach Kurt, Kurzen Fritz. Verfahren zur Herstellung von primären basischen Diaryl-alkoholen. [Ravensberg G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 1059003, 26.11.59.—Фармакологически активные соеди-

нения общей ф-лы $RR'C(CH_2OH)—A—NR''R'''$ (I) (R и R' — C_6H_5 или замещ. C_6H_5, R'' и R''' — низшие алкилы или $NR''R'''$ — гетероциклич. радикал, A-алкилен нормального или изостроения) получены кипячением к-т ф-лы $RR'C(COOH)—A—NR''R'''$ (II) с $LiAlH_4$ в среде высококипящего органич. р-рителя. К р-ру 134 *г* II ($R = R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = CH_3$, $A = CHCH_3$) в 2 *л* тетрагидрофурана прибавляют при ~20° и перемешивании 22 *г* $LiAlH_4$, кипятят 15 час., охлаждают до ~20°, добавляют 7 *г* $LiAlH_4$, кипятят 8 час, прибавляют насыщ. р-р NaCl, органич. слой отделяют, упаривают досуха, остаток извлекают разб. HCl, р-р промывают эфиром, подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, экстракт промывают водой, упаривают, остаток перегоняют и получают 100—108 *г* I ($R = R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = CH_3$, $A = CHCH_3$), т. кип. 153—162°/0,5 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 212—214°. М. Брауде

9Л344. Способ получения производных 1-арил-3-аминопропанола-1. Henecka Hans, Lorenz Rudolf, Gösswald Rudolf. Verfahren zur Herstellung von Derivaten der 1-Aryl-3-aminopropan-1-ole. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. 1051281, 10.09.59.—Обладающие спазмолитич. действием соединения общей ф-лы $RR'C(OH)CHR^2CH_2NR^3R^4$ (I) (R — арил, R' — алкил, циклоалкил, арил или пиридил, R^2 — алкил, аралкил или H, R^3 и R^4 алкил, циклоалкил, аралкил или H) получены р-цией кетонов ф-лы RCOR' с нитрилом ф-лы R^2CH_2CN и восстановлением продукта конденсации ф-лы $RR'C(OH)CHR^2CN$ (II) с последующим алкилированием образовавшегося I ($R^3 = R^4 = H$). К суспензии 66 *г* $NaNH_2$ в 300 *мл* эфира при перемешивании и 28—30° прибавляют по каплям р-р 77,5 *г* ацетонитрила и 200 *г* бензофенона в 500 *мл* эфира, добавляют 500 *мл* эфира, перемешивают 12—15 час. при ~20°, осторожно выливают в ледяную воду, осадок отделяют, промывают водой и небольшим кол-вом эфира, кристаллизуют из CH_3OH и получают 140—160 *г* II ($R = R' = C_6H_5$, $R^2 = H$) (IIa), т. пл. 138,5°. 150 *г* IIa в 20%-ном метанольном р-ре NH_3 гидрируют в присутствии 15 *г* скелетного Ni (80—100°, 50—80 *ат*), охлаждают, осадок отделяют, кипятят с CH_3OH, фильтрат концентрируют, охлаждают, осадок отделяют и получают 100—120 *г* I ($R = R' = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$), т. пл. 142,5°. Каталитич. метилированием IIa (гидрирование в водно-метанольном р-ре в присутствии 2,2 моля CH_2O и скелетного Ni) получают I ($R = R' = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = CH_3$) т. пл. 168° (из CH_3OH), ацетат, т. пл. 109° (из петр. эф.), пропионат, т. пл. 67°, хлоргидрат (ХГ) пропионата, т. пл. 183°, триметилгаллат, т. пл. 125° (из лигр.). В сходных условиях получены II, а из них I ($R = C_6H_5$) [приведены R', R^2, т. пл. в °C или т. кип. в °C/ *мм* II, I ($R^3 = R^4 = H$) и I ($R^3 = R^4 = CH_3$)]CH_3, H, 60, 73—75, 92/1,7; *n*-$CH_3OC_6H_4$, H, 132—133, 108, 115—116; *o*-$CH_3OC_6H_4$, H, 118—120, 126—127, 134; *м*-$CH_3OC_6H_4$, H, 86—88, 195/0,01, 145; *n*-ClC_6H_4, H, 146, 105—107, 127; *м*-ClC_6H_4, H, 93, 85—86, 128; *o*-ClC_6H_4, H, 90—92, 117, 120—121; циклогексил, H, 110—112, 90—91, 152—153, ХГ, 212°; пиридил-4, H, 185, 143, 150; пиридил-3, H, 176—179 (ХГ), 154, 146; пиридил-2, H, 92, 112, 100; тиенил-2, H, 91—92, 136, —; C_6H_5, CH_3, 124, 112, 91—93; C_6H_5, $C_6H_5CH_2$; 172, 116, 92. Р-р 60 *г* 2-фенил-4-аминобутанола-2 в 200 *мл* ацетона гидрируют в присутствии 5 *г* скелетного Ni (1,5 часа, 80° 60—90 *ат.*) и получают I ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 =$ *изо*-C_3H_7) т. пл. 57—58°, при метилировании которого получен I ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 =$ *изо*-C_3H_7, $R^4 = CH_3$), т. кип. 115°/2 *мм*. Аналогично получены I ($R =$ *o*-$CH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 =$ *изо*-C_3H_7) т. пл. 153—155° и I ($R =$ *o*-$CH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 =$ *изо*-C_3H_7, $R^4 = CH_3$) т. пл. 71°. К суспензии 33 *г* $NaNH_2$ в 150 *мл* эфира при 28—30° прибавляют по каплям р-р 100 *г* флуоренона и 39 *г* ацетонитрила в 250 *мл* эфира, перемешивают при ~20° 12—15 час., выливают в ледяную воду, прибавляют эфир до растворения осадка, эфирный слой отделяют, сушат, упаривают, остаток кристаллизуют из петр. эфира и получают 118 *г* 9-окси-9-цианметилфлуорена, т. пл. 110—111°, из которого вышеприведенными способами получают 9-окси-9β-аминоэтилфлуорен (Ia), т. пл. 117°, N,N-диметил-Ia, т. пл. 104—106° и N-изопропил-Ia, сульфометилат, т. пл. 196—198°. М. Брауде

9Л345. Получение смешанных алкоголятов-фенолятов алюминия. Arnold Herbert, Rebling Rolf, Erhardt Albert. Verfahren zur Herstellung von gemischten Alkohol-Phenolaten des Aluminiums. [Asta-Werke A.-G. Chemische Fabrik]. Пат. ГДР 19134, 17.06.60.—Смешанные алкоголяты-феноляты Al получают р-цией соответствующего алкоголята с 2,4-динитронафтолом-1 (I) или *n*-нитрофенолом (II) в нейтр. р-рителях. Состав образующихся в-в определяется соотношением компонентов. Новые в-ва не имеют определенной т-ры плавления, нерастворимы в обычных р-рителях и действуют на анкилостомиазис кошек. К р-ру 4 *г* I в 20 *мл* теплого тетралина приливают 60—80 *мл* *изо*-C_3H_7OH, постепенно добавляют горячий р-р 3,49 *г* *изо*-пропилата Al в 10 *мл* тетралина и отделяют диизопропилат-2,4-динитронафтолят Al, выход 74,2%. К кипящему р-ру 13 *г* II в 130 *мл* C_6H_6 приливают р-р 5 *г* $Al(OC_2H_5)_3$ в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа и получают этилат-*бис*-(*n*-нитрофенолят)-Al, выход 88,5%. Приведен ряд аналогичных примеров с применением *н*-C_4H_9OH, *изо*-$C_5H_{11}OH$, *н*-$C_6H_{13}OH$, *н*-$C_7H_{15}OH$ и циклогексилового спирта. Э. Бамдас

9Л346. Получение 3-(*o*-алкоксифенил)-пропиламинов и их солей. Морисита Хироси, Накано Санаэ, Сатода Исао, Йосида Дзиро, Инои Такэси. [Нихон синъяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3365, 7.05.59.—Патентуется способ получения соединений ф-лы *o*-$ROC_6H_4(CH_2)_3NR'R''$ (I) (R = H или низший алкил, R' и R'' = H, алкилы или аралкилы), обладающих противоаллергич. и противогистаминным действием. 23 *г* 3-(*o*-метоксифенил)-пропилбромида растворяют в 40 *г* 30%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH, прибавляют KJ и нагревают в запаянной трубке 6 час. при 100°, после удаления избытка NH_3 и CH_3OH остаток подкисляют HCl, промывают эфиром, сильно подщелачивают NaOH, выделившееся масло экстрагируют эфиром, перегоняют в вакууме и получают 3-(*o*-метоксифенил)-пропиламин, т. кип. 105—108°/7 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 157—158°; пикрат, т. пл. 145°. Аналогично получают I (приведены R, R', R'', выход в %, т. кип. С/*мм* и т. пл. в °C хлоргидрата и пикрата): CH_3, H, CH_3, 70, 100—101/2, 138,5—; CH_3, CH_3, CH_3, 65, 102/7, 151—152, 145; CH_3, C_3H_7, $C_6H_5CH_2$, 50, 178/7, 138, C_2H_5, H, CH_3, 56, 120/10, —, 84—85; CH_3, H, *изо*-C_3H_7, —, 115—120/6, 105, —; CH_3, H, C_4H_9, —, 142/8, 129, —; CH_3, H, *изо*-C_4H_9, —, 138—140/7, 128, —, CH_3, H, *н*-C_6H_{14}, —, 158/7, 140, —; CH_3, CH_3, $C_6H_5CH_2$, —, 168/5, —, — (оксалат, т. пл. 128°), CH_3, C_2H_5, C_2H_5, —, 132—135/9, —, — (цитрат, т. пл. 78—80°); CH_3, аллил, аллил, —, 146—149/12, —, — (цитрат, т. пл. 112°). Я. Данюшевский

9Л347. Получение циклогексенилбензилкарбинолов, содержащих заместитель основного характера. Kohlstaedt Erwin, Klingler Karl-Heinz. Verfahren zur Herstellung von basisch substituierten Cyclohexenylbenzylcarbinolen. [Chemiewerk Hamburg A.-G.]. Пат. ФРГ 1029371, 16.10.58.—Патентуется способ получения соединений, обладающих спазмолитич. действием и малой токсичностью. К р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 1,95 *г* Mg) прибавляют при перемешивании в течение 5—10 мин. при 0° суспензию 6,95 *г* хлоргидрата (ХГ) Δ^1-циклогексенил-β-пиперидиноэтилкетона в 40 ч. абс. C_6H_6, перемешивают при ~20°, р-ритель отгоняют, остаток кипятят 3—4 часа, выливают после охлаждения на 30 *г* толченого льда, прибавляют 20 *г* 25%-ного р-ра NH_4Cl, подкисляют при охлаждении CH_3COOH, оставляют на 30 мин., осадок отделяют, промывают эфиром, перекристаллизовывают из небольшого кол-ва

спирта и получают 6,8 ч. ХГ 1-(Δ^1-циклогексенил)-1-бензил-3-пиперидинопропанола-1 (I основание), т. пл. 203—204°. ХГ I растворяют в водн. CH_3OH, подщелачивают NH_4OH и выделяют I, т. пл. 62—65°. Аналогично получен ХГ 1-бензил-1 (Δ^1-циклогексенил)-3-диэтиламинопропанола-1, т. пл. 133—135°. М. Старосельская

9Л348. **Способ получения соединений из ряда хинонов.** Petersen Siegfried, Gauss Walter, Domagk Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Chinonderivaten. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. 1047204, 2.07.59.—Взаимодействием N,N′-дикарбэтокси - 2,5 - дихлор-3,6-диамино-1,4-бензохинона (I), N-карбометокси-2-хлор-3-амино-1,4-нафтохинона (II) и других аналогичных галоидных соединений из ряда хинонов с первичными и вторичными аминами синтезированы N,N′-дикарбэтокси-2,5-*бис*-этиленимино-3,6-диамино-1,4- бензохинон (III) и хиноны общей ф-лы (IV), где R = H, низший алкил, низший ацильный радикал или карбалкоксигруппа, R′ — алкил, NR″R‴ — остаток первичного или вторичного амина. К смеси 13,3 *г* I, 100 *мл* C_6H_6 и 12,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (V) пибавляют 5,2 *мл* этиленимина (VI) в 10 *мл* C_6H_6, размешивают 6 час. при 25° и оставляют на 12—16 час.; получают **III, выход** 7,4 *г*, т. разл. 223° (из сп.). Смесь 17 *г* II, 100 *мл* C_6H_6, 12,3 *мл* V и 8 *мл* VI размешивают 10 час. при ~20° и оставляют на 12—16 час.; получают IV (R = H, R′ = CH_3,

NR″R‴ = этиленимино), выход 10,5 *г*, т. разл. 174—175° (из CH_3OH). К смеси 11 *г* циклогексиламина и 100 *мл* спирта прибавляют 12,7 *г* II и кипятят 2 часа; получают IV (R = R″ = H, R′ = CH_3, R‴ = циклогексил), выход 11,2 *г*, т. пл. ~130° (из сп.). К смеси 10 *г* 53%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ и 100 *мл* спирта прибавляют при ~20° 14 *г* N-карбэтокси-2-хлор-3-амино-1,4-нафтохинона (VII) и оставляют на короткое время; получают IV (R = H, R′ = C_2H_5, R″ = R‴ = CH_3), выход 11 *г*, т. пл. 93° (из 50%-ного сп.). Смесь 25,2 *г* VII, 200 *мл* C_6H_6, 16,7 *мл* V и 11,6 *мл* VI размешивают 10 час. при ~20° и оставляют на 12—16 час.; получают IV (R = H, R′ = C_2H_5, NR″R‴ = этиленимино), выход 12,9 *г*, т. разл. 174—175° (из этилацетата). Смесь 28 *г* VII, 200 *мл* C_6H_6, 16,7 *мл* V и 6,3 2-метил-VI размешивают 12—16 час. при ~20°, прибавляют еще 6,3 *г* 2-метил-VI и размешивают 24 часа; получают IV (R = H, R′= C_2H_5, NR″R‴ = 2-метилэтиленимино), выход 22 *г*, т. пл. 138,5—140° (из сп.). К р-ру 10 *г* морфолина (VIII) в 100 *мл* спирта прибавляют 14 *г* VII и нагревают короткое время при 40—50°; получают IV (R = H, R′ = C_2H_5, NR″R‴ = морфолино), выход 13,3 *г*, т. пл. 151—153° (из сп.). Аналогично получают IV (R = H, R′ = C_2H_5, NR″R‴ = пиперидино), т. пл. 138—139°. Смесь 16,3 *г* N,N-дикарбэтокси-2-хлор-3-амино-1,4-нафтохинона (IX), 100 *мл* C_6H_6, 7 *мл* V и 4,7 *мл* VI размешивают ~12—16 час. при 25°; получают IV (R = $COOC_2H_5$, R′ = C_2H_5, NR″R‴ = этиленимино), выход 10,5 *г* (неочищ.), т. пл. 157—159° (из этилацетата). К р-ру 9 *г* VIII в 100 *мл* спирта прибавляют при 27° 14 *г* IX и нагревают короткое время при 40°; получают IV (R = $COOC_2H_5$, R′ = C_2H_5, NR″R‴ = морфолино), выход 12 *г*, т. пл. 138—139°. Аналогично получают IV (R = R″ = H, R′ = C_2H_5, R‴ = CH_3CO), т. пл. 129—130°. К р-ру 20 *г* анилина в 200 *мл* спирта прибавляют 28 *г* VII и кипятят 1 час; получают IV (R = R″ = H, R′ = C_2H_5, R‴ = C_6H_5), выход 26 *г*, т. пл. 176° (из β-метоксиацетата). Соединения с этилениминорадикалом обладают противоопухолевым действием. А. Травин

9Л349. **Ароматические токсичные нитрилы.** Heininger Samuel Allen, Birum Gail H. Aromatic toxic nitriles. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2919224, 29.12.59.—Обладающие бактерицидным, фунгицидным и гербицидным действием соединения общих ф-л (R)(CN)(X)CCH_2SR' (I) и (R)(CN)(SR′)CCH_2X (II) (R — алкил с 1—6 атомами C или H, X — галоид или H, R′ — арил) получены р-цией соединений ф-лы R′SX с $CH_2=CHRCN$. К р-ру 168 *г* Cl_2 в 800 *мл* CCl_4 прибавляют при 5—10° р-р 110 *г* C_6H_5SH в 800 *мл* CCl_4, удаляют в вакууме избыток Cl_2, к полученному р-ру C_6H_5SCl при охлаждении прибавляют 106 *г* акрилонитрила, кипятят 2,5 часа, прибавляют 200 *мл* CH_3COOH, кипятят 1 час, оставляют на ~16 час., перегоняют и получают 129 *г* продукта, т. кип. 132—135°/0,8—1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5855 (предположительно смесь I и II; R = H, R′ = C_6H_5, X = Cl). В сходных условиях получены смеси I и II (X = Cl) (приведены R, R′, т. кип. в °C/*мм* и $n^{25}D$): H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 135—138/0,3, 1,5691; H, *o*-$CH_3C_6H_4$, 127—128/0,25, 1,5747; H, *o*, *м* и *n*-$(CH_3)_2$-C_6H_3, 131—134/0,2, 1,5737; CH_3, *n*-$CH_3C_6H_4$, 122—124/0,2, 1,5581. С. Окунь

9Л350. **Получение новых O- или N-2,3,4,6-тетрайодбензоильных соединений.** Obendorf Werner. Verfahren zur Herstellung von neuen O-bzw. N-2,3,4,6-Tetrajodbenzoylverbindungen. [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Австр. пат. 209897, 25.06.60.—Р-цией хлорангидрида 2,3,4,6-тетрайодбензойной к-ты (I, II к-та) со спиртами и аминами получены их 2,3,4,6-тетрайодбензоильные производные (ИБП), являющиеся полупродуктами в синтезах фармацевтически ценных препаратов. 67 *г* 3-амино-2,4,6-трийодбензойной к-ты превращают диазометодом в II, выход 73 *г*, т. пл. 259° и 298—299° (обе формы из CH_3OH), метиловый эфир, т. пл. 149—150°, фениловый эфир, т. пл. 172—175°. 60 *г* II растворяют при 60° в 200 *мл* $SOCl_2$, перемешивают несколько минут, отгоняют $SOCl_2$ при 50—60° и получают I, выход 95,75%, т. пл. 109° (из эф.). Нагреванием I с пиперидином и анилином в C_6H_6 получают пиперидид и анилид II, выходы 76,5 и 92,75%, т. пл. 232—234° и 285—289°. Смесь 9,2 *г* этилового эфира α-аминомасляной к-ты, 22 *г* I и 6 *мл* ацетона медленно нагревают до 100°, смешивают с 250 *мл* воды и отделяют ИБП III, выход 98%, т. пл. 161° (из сп.). В сходных условиях синтезируют ИБП этилового эфира саркозина, выход 96%, который гидролизуют щелочью в Na-соль ИБП саркозина, т. пл. 121—126°. Аналогично, но без р-рителя (5 мин. при 135° и 15 мин. при 110°) получают ИБП этилового эфира *dl*-фенилглицина, выход 99,6%, т. пл. 216—224°, и ИБП *dl*-фенилглицина, выход 90,3%, т. пл. 267—280° (разл.), а также (несколько минут при 170°, затем 1 час при 20°) ИБП метилового эфира антраниловой к-ты (III к-та), выход 99%, т. пл. 240°. ИБП III, т. пл. 289—295°, и ИБП этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты, выход 98,3%, т. пл. 228—230°. 6,44 *г* I, 2,1 *г* 2-аминотиазола (IV), 16 *мл* диоксана и 1,2 *г* $N(C_2H_5)_3$ нагревают 20 мин. при 100°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток нагревают 2 часа при 100°, обрабатывают 4 н. HCl и эфиром и отделяют ИБП IV, выход 95,3%, т. пл. 180°, (из *н*-C_3H_7OH). Аналогично (16 час., 130°) получают ИБП 3-оксипиридина, выход 39,4%, т. пл. 226—234°. Р-цией I с $C_6H_5NHNH_2$ в эфире в присутствии K_2CO_3 синтезируют фенилгидразид II, выход 89,5%, т. пл. 231—235°. Э. Бамдас

9Л351. **Получение амидов эвгенолгликолевой и изоэвгенолгликолевой кислот.** Thuillier Jean Eugene, Litvan Franz, Stoll Willy. Verfahren zur Herstellung von Amiden der Eugenolglykolsäure und Isoeugenolglykolsäure. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 335398, 14.02.59.—Соединения ф-лы $CH_3OC=CHCR=$ $=CHCH=COCH_2CONR'R''$ (I) (R — аллил или Δ′-пропенил, R′ — углеводородный радикал, R″ = H, углеводородный радикал или R′ и R″ с атомом N образуют гетероциклич. радикал), обладающие снотвор-

ным, аналгетич., спазмолитич. и местноанестезирующим действием, получают р-цией эвгенол- или изоэвгенолгликолевой к-ты или ее реакционноспособного производного с соответствующим первичным или вторичным амином. К 220 *г* безводн. эвгенолгликолевой к-ты (I) в 1 *л* сухого C_6H_6 прибавляют постепенно 180 *г* свежеперегнанного $SOCl_2$ при 40—50°, кипятят 30—40 мин. до удаления HCl (газа) и C_6H_6 и избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме. 240 *г* полученного продукта растворяют в 500 *мл* эфира, прибавляют медленно при перемешивании и охлаждении 180 *г* безводн. диэтиламина, нагревают 15 мин. при 40—50°, осадок отделяют и промывают эфиром (2 × 50 *мл*). Р-р промывают 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 и водой до нейтр. р-ции, сушат $CaCl_2$, эфир отгоняют, остаток (~200 *г*) перегоняют в вакууме и получают 180 *г* I (R — аллил, R′ = R″ = C_2H_5), т. кип. 188—195°/2—3 *мм*. Аналогично получают I (R — аллил) (приведены R, R″ или R′ + R″, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): H, CH_3, 53—54; H, C_2H_5, 59—60; *н*-C_3H_7, H, 44—45; H, аллил, 44—45; *н*-C_4H_9, H, 40; морфолил, 139—141; пирролидил, 129—131/0,01; CH_3, CH_3, 133—135/0,001. М. Старосельская

9Л352. Получение эфиров *п*-аминосалициловой кислоты, являющихся моноамидами двухосновных кислот. Фудзикава Фукудзиро. Японск. пат. 2667, 20.04.59.—Ацилированием эфиров *п*-аминосалициловой к-ты (I к-та) ангидридами двухосновных карбоновых к-т получены моноамиды этих к-т общей ф-лы HOOCRCONHC_6H_3(OH)COOR′ (II) более устойчивые чем I и ее эфиры, растворимые в воде и применимые как противотуберкулезные средства. 0,53 *г* метилового эфира I и 0,2 *г* янтарного ангидрида растворяют в 8 *мл* ацетона, взбалтывают и оставляют на ~16 час. Ацетон отгоняют, к остатку добавляют 10%-ный р-р Na_2CO_3, экстрагируют эфиром непрореагировавший метиловый эфир I, содовый р-р подкисляют разб. H_2SO_4; полученное кристаллич. в-во высушивают, кристаллизуют из водн. спирта и получают I (R = C_2H_4, R′ = CH_3), т. пл. 183—185°. В аналогичных условиях получают I (R = C_2H_4) (приведены R′ и т. пл. в °С): C_2H_5 150—151; *н*-C_3H_7 142—143; *изо*-C_3H_7 126—128; *н*-C_4H_9 95—99; *изо*-C_4H_9 104—107; циклогексил 177—178; C_6H_5 181—183; *о*-$CH_3C_6H_4$ 180—181; *м*-$CH_3C_6H_4$ 180—181; *п*-$CH_3C_6H_4$ 193; *о*-$CH_3OC_6H_4$ 165; *п*-$CH_3OC_6H_4$ 193. CH_3 204—205; C_2H_5 204—206; *н*-C_4H_9 176; C_6H_5 193—194, *м*-$CH_3C_6H_4$ 200; *о*-$CH_3OC_6H_4$, *п*-$CH_3OC_6H_4$ 194. 194—195 (R — *о*-фенилен); CH_3 173—174; C_2H_5 171—172; *н*-C_3H_7 151—152; *н*-C_4H_9 159—160; C_6H_5 182, *о*-$CH_3C_6H_4$ 171—173; *м*-$CH_3C_6H_4$ 197; *п*-$CH_3C_6H_4$ 189; *о*-$CH_3OC_6H_4$ 178—180; *п*-$CH_3OC_6H_4$ 183. В. Каратаев

9Л353. Алкилен-*бис*-(N-метил-2,6-диалкиланилины). Shapiro Seymour L., Freedman Louis. Alkylene-*bis*-(N-methyl-2,6-dialkylanilines). [U. S. Vitamin & Pharmaceutical Corp.]. Пат. США 2921093, 12.01.60.—Являющиеся депрессантами ЦНС соединения общей ф-лы [2-R-6-RC_6H_3N(CH_3)]$_2$A (I) (R — низший алкил, A — алкилен или алкилиден с 2—12 атомами С) получены метилированием соответствующих 2,6-диалкиланилинов (II) с последующим действием на образовавшийся N-метил-II (III) соединения ф-лы X—A—X (X — галоид или остаток *п*-толуолсульфокислоты) или р-цией II с X—A—X с последующим действием на образовавшийся алкилен-*бис*-II смеси CH_2O + HCOOH. 140 *г* II (R = CH_3) (IIa) и 140 *г* CH_3J нагревают 0,25 часа при ~100°, осадок отделяют, промывают эфиром, сушат, обрабатывают 300 *мл* воды, подщелачивают 6-н. NaOH, извлекают эфиром (3 × 200 *мл*), экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают, остаток перегоняют и получают 96,7 *г* III (R = CH_3) (IIIa), т. кип. 206°. Аналогично получен III (R = C_2H_5), выход 81%, т. кип. 229—231°. 27 *г* **IIIa**, 9,4 *г* дибромэтана и 50 *г* KJ нагревают 1 час при 140°, прибавляют 100 *мл* воды и 100 *мл* 6-н. NaOH, извлекают эфиром (3 × 100 *мл*), экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают, остаток перегоняют и получают 2,25 *г* I (R = CH_3, A = C_2H_4), т. кип. 148—152°/0,2 *мм*. К р-ру 12,4 *г* триметилен-*бис*-IIa в 25 *мл* 87%-ной HCOOH прибавляют 14 *мл* 37%-ного формалина, кипятят 10 час., прибавляют 60 *мл* н. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* воды, подщелачивают 40 *мл* 6 н. NaOH, извлекают эфиром (3 × 100 *мл*), экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают, остаток перегоняют и получают 5,9 *г* I (R = CH_3, A = C_3H_6), т. кип. 158—163°/0,05 *мм*. Указанными способами получены I, (приведены R, A, т. кип. в °С/*мм*): CH_3, C_4H_8, 150—154/0,06; CH_3, C_5H_{10}, 156—164/0,03; CH_3, C_6H_{12}, 184/0,04; CH_3, $CH_2C{\equiv}CCH_2$ 158—162/0,08; C_2H_5, C_2H_4, 168—170/0,12; C_2H_5, C_3H_6 166—176/0,18; C_2H_5, C_5H_{10}, 174—184. М. Брауде

9Л354. Способ получения новых амидов. Martin Henry, Habicht Ernst. Verfahren zur Herstellung neuer Amide. [Cilag — Chemie A.-G.]. Швейц. пат. 343388, 15.02.60.—Соединения ф-лы $R^1(R^2)CHCH(R^3)N(R^4)CO$—A—$NR^5R^6$ (I) (R′ = H, OH, алкокси, алкенокси-, алкинокси- или аралкоксигруппа, R^2 и R^3 — замещ. фенил, R^4 = H, алкил, алкенил или аралкил, R^5 и R^6 — алкилы, группа R″ и R‴ — H или алкил), обладающие спазмолитич. действием, получают р-цией аминов $R^1CH(R^2)CH(R^3)NHR^4$ с соединениями, содержащими остаток —CO—A—X (X — галоид, остаток серной или сульфокислоты) с последующим действием на полученное соединение первичного или вторичного амина. 1 моль тонкоизмельченного K_2CO_3 добавляют к р-ру 1 моля 1,2-дифенилэтиламина в 3-кратном кол-ве ацетона, затем добавляют по каплям при перемешивании 1,1 моль $ClCH_2COCl$. Через 3 часа выливают на лед, осадок отфильтровывают, растворяют в 2 молях диэтиламина, нагревают 4 часа в автоклаве при 120° и получают I (R^1 = H, R^2 = R^3 = C_6H_5, R^5 = R^6 = C_2H_5, A = CH_2), т. пл. 94°, хлоргидрат, т. пл. 145°, N-метилметансульфонат, т. пл. 97°. Аналогично получены I (R^1 = H, R^2 = R^3 = C_6H_5, A = CH_2) (указаны R^4, R^5, R^6, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С хлоргидрата и N-метилметансульфоната): H, CH_3CH_3, 91, 171—172, 146—147; CH_3, CH_3CH_3, 158—160/0,05, 187—188, 135—136; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 170/0,15, 140, 133, H, C_4H_9, H, 124—125, 180, 102—103, CH_3, C_3H_9, H, 175/0,07, 196, 80, H, CH_3, C_2H_5, 207/0,04, 80, 124—125; H, CH_3, *н*-C_3H_7, 66—67, 113—114°, 79, H, CH_3, *н*-C_4H_9, 61—62, 197—199/0,01, 136—137, 96—97°. Е. Разводовский

9Л355. Способ получения производных карбаминовой кислоты, обладающих анестезирующим действием. Trösken Otto. Verfahren zur Herstellung von anästhetisch wirkenden Carbaminsäurederivaten. [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1953492, 17.09.59.—Соединения ф-л (I) и (II) (R — алкил, алкилокси-, алкилтиогруппа или галоид, R′ = H или алкил, R″ — алкил или R′ и R″ вместе с атомом N образуют гетероциклич. радикал), обладающие малой токсичностью, получают: а) конденсацией соответствующих нафтиламинов с аминоалкильными или галоидалкильными эфирами муравьиной к-ты (III к-та), в последнем случае полученный продукт обрабатывают вторичным амином; б) р-цией галоидангидридов или эфиров нафтилкарбаминовой к-ты (IV к-та) или нафтилизоцианатов с аминоспиртами; или в) каталитич. гидрированием бензилалкиламиноалкильных эфиров IV. В р-р 183 *г* 2-метилнафтил-1-изоцианата, т. кип. 164—165°/14 *мм*, в 400 *мл* C_6H_6 приливают по каплям в течение 30 мин. 145 *г* N-β-оксиэтилгексаметиленимина (т. кип. 109—111°/15 *мм*), по окончании р-ции кипятят

6 час., охлаждают, фильтруют, C_6H_6 отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 2 *л* эфира, в р-р пропускают HCl (газ) при 0—5° до насыщения и получают хлоргидрат (ХГ) II (R = CH_3, NR′R″ — остаток гексаэтиленимина, A = C_2H_4), т. пл. 173—174°. Получены также II (приведены R, R′, R″ или NR′R″, A, т. пл. в °C и т. пл. в °C ХГ, в скобках указаны р-рители): CH_3, C_2H_5, C_2H_5, C_2H_4, —, 156—157 (диоксан); CH_3, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, C_2H_4, 63—65 (бзн.), 158—159 (диоксан); CH_3, CH_3, CH_3, *изо*-C_3H_6, —, 197—198 (водн. диоксан); CH_3, пиперидил, C_2H_4, —, 179—180 (диоксан); CH_3, морфолил, C_2H_4, —, 142—143 (диоксан); OC_2H_5, пиперидил, C_2H_4, 72—73 (бзн.), 166 (диоксан); OC_4H_9, пиперидил, C_2H_4, 79 (бзн.), 160 (диоксан); OC_4H_9, остаток гексаметиленимина, C_2H_4, 63—64 (бзн.), 146—147 (этилацетат-CH_3OH); Cl, пиперидил, C_2H_4, 108 (бзн.), 197 (водн. диоксан); Cl, остаток гексаметиленимина, —, 169—170 (диоксан); и I, CH_3, пиперидил, C_2H_4, 104—105 (бзн.), 187—188 (диоксан). А. Гинзбург

9Л356. Получение производных 2- и 4-алкоксинафтиламина. Иокояма Матацугу, Ивата Киёхиро [Дай-Нихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2427, 14.04.59.—К р-ру 5,5 *г* 1-амино-2-метоксинафталина (I нафталин) в 5,5 *г* CH_3COOH при 5—10° и перемешивании прибавляют насыщ. р-р 8,1 *г* уксуснокислого калия и 6,5 *г* $CH_3CHBrCOBr$. После 30 мин. перемешивания при 20° смесь выливают в большой объем воды, фильтруют под давлением и получают 8,7 *г* 1-(α-бромпропиониламино)-2-метокси-I, т. пл. 169—170° (из сп.). Смесь 4 *г* 1-(α-бромпропиониламино)-2-метокси-I, 3,6 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 80 *мл* C_6H_6 нагревают 10 час. в запаянной трубке (па водяной бане), затем промывают водой, обрабатывают HCl (газом) и получают хлоргидрат (ХГ) 1-(α-N,N-диэтиламинопропиониламино)-2-метокси-I, т. пл. 192—194° (из сп.-ацетон); пикрат, т. пл. 158,5—159,5°. Аналогично получают (приведены в-во, т. пл. в °C и т. пл. в °C ХГ и пикрата): 1-(α-бромпропиониламино)-2-бутокси-I, 162—163°, —, —; 1-(α-N,N-диэтиламинопропиониламино)-2-бутокси-I, —, 130—132, 173—174; 1-(α-бромбутириламино)-2-бутокси-I, 159—160, —, —; 1-(α-N,N-диэтиламинобутириламино)-2-бутокси-I, —, 176—178, 153—154; 1-(α-бромпропиламино)-4-этокси-I, 177—178, —, —; 1-(α-N,N-диэтиламинопропиониламино)-4-этокси-I, —, 177—179, 131,5—132,5; 1-(α-бромпропиониламино)-4-бутокси-I, 157—158°, —, —; 1-(α-N,N-диэтиламинопропиониламино)-4-бутокси-I, —, 151—153; 123—124. Указанные соединения применяют в качестве местных анестетиков. Я. Данюшевский

9Л357. Получение O-α-нафтил-N,N-*бис*-(2-метилэтиленимин)-фосфата. Сунагава Гэнсюн, Сато Хиронобу, Накао Хидэо. [Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 3069, 27.04.59.—Патентуется способ получения производного α-нафтола, содержащего при атоме O группу $P(=O)(\overline{NCH_2CHCH_3})_2$, обладающего карценолитич. действием. К р-ру 5,2 *г* O-α-нафтилдихлорфосфата в C_6H_6 по каплям добавляют бензольный р-р 2,4 *г* 2-метилэтиленимина и 4,1 *г* триэтиламина при т-ре 5—10°, фильтруют, отгоняют р-ритель в вакууме и получают I в виде масла, растворимого в CH_3OH. В. Каратаев

9Л358. Получение эфира 2-алкил-4-изопропилпирролдикарбоновой-3,5 кислоты. Миядзаки Митихару, Наканиси Кадзуо, Дзэнно Хисанао, Умио Суминори, Кариёнэ Кадзуо. [Фудзисава якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3231, 30.04.59.—В смесь 18 *г* $(CH_3)_2CHCOCH_2COOC_2H_5$ и 85 *мл* CH_3COOH при охлаждении и перемешивании прибавляют водн. р-р 8,04 *г* $NaNO_2$. После 20 час. выдержки при 20° прибавляют 14,7 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, нагревают 5 час. с 15 *г* Zn при 70—80°, выливают в воду и получают 17,5 *г* диэтилового эфира 2-метил-4-изопропилпирролдикарбоновой-3,5 к-ты, т. пл. 117—118° (из сп.). Аналогично получают 2-метил-4-изопропил-3-карбобензилокси-5-карбетоксипиррол, т. пл. 92° (из лигр.). Указанные соединения применяют в качестве антигельминтных средств или исходных продуктов для их получения. Я. Данюшевский

9Л359. Способ получения производных пирролидина. Татиока Суэо, Танака Куниёси, Уэно Йосио, Камиянаги Цугисабуро, Хондзё Микио, Мино Ясуси, Утихаяси Масао. [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. № 327, 19.01.60.—Производные α-галоид-δ-аминовалериановой к-ты общей ф-лы $RHNCH_2CH(R^1)CH(R^2)C(R^3)(R^4)X$ при обработке основаниями образуют производные пирролидина общей ф-лы (I) (R = H, ацил, карбалкоксил или углеводородный остаток; R′ = H, незамещ. или замещ. алкил; R^2 и R^3 = H, карбоксильная группа или группа, превращающаяся в нее при гидролизе;

R^4 — карбоксильная группа или этерифицированная карбоксильная группа; X — галоид). I пригодны в качестве промежуточных продуктов для получения аналогов каиновой к-ты, обладающих антигельминтным действием. К 4 *г* бромгидрата диэтилового эфира α-(3-аминопропил)-α-броммалоновой к-ты прибавляют водн. р-р поташа, основание извлекают эфиром, эфир отгоняют, к оставшемуся маслу прибавляют $CHCl_3$, отгоняют р-ритель вместе с водой, к остатку прибавляют 20 *мл* пиридина, оставляют 2 дня стоять при 20°, пиридин отгоняют, остаток извлекают эфиром, экстракт промывают насыщ. р-ром NaCl, сушат Na_2SO_4, эфир отгоняют и перегонкой выделяют 2,2-дикарбэтоксипирролидин, т. кип. 134°/17 *мм*, пикрат, т. пл. 126°. С. П.

9Л360. Способ получения 1,2-дикарбалкокси-4-изопропилпирролидонов-3. Миядзаки Митихару, Мидзуно Тётаро, Дзэнно Хисанао, Умио Суминори. [Фудзисава якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2221, 9.04.59.—Конденсацией сложных эфиров 2-(N-карбалкокси-N-карбалкоксиметиламинометил)-изовалериановой к-ты в щел. среде получают 1,2-дикарбалкокси-4-изопропилпирролидоны-3 общей ф-лы

(I) (R и R′ — одинаковые или различные алкилы). I пригодны в качестве промежуточных продуктов синтеза антигельминтных препаратов. 2,5 *г* этилового эфира 2-(N-карбэтокси-N-карбэтоксиметиламинометил)-изовалериановой к-ты растворяют в 20 *мл* C_6H_6, прибавляют 0,4 *г* K, нагревают 3 часа на водяной бане, подкисляют разб. HCl, промывают водой, разб. р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат безводн. $MgSO_4$ и отгонкой р-рителя в вакууме выделяют 1,6 *г* 1,2-дикарбэтокси-4-изопропилпирролидона-3, т. кип. 153°/3 *мм*. С. П.

9Л361. Способ получения 3,5-дисульфамидных производных тиофена. Siedel Walter, Sturm Karl. Verfahren zur Herstellung von Thiophen-3,5-disulfonamiden. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1059921, 24.12.59.—Обладающие диуретич. действием 2-R-3,5-дисульфамидотиофены (I) (R — галоид или низший алкил) получены действием NH_3 на соответствующие хлорангидриды 2-R-тиофен-3,5-дисульфокислот (II). 100 *г* II (R = Cl) прибавляют за 15 мин. к 500 *г* жидкого NH_3, упаривают (к концу в вакууме), остаток обрабатывают 200 *мл* воды, р-р фильтруют, подкисляют 5 н. HCl до pH 2, оставляют на 2 часа при 0°, осадок отделяют, промывают ледяной водой, кристаллизуют из 1 *л* воды и получают 63 *г* I (R = Cl), т. пл. 219—220° (испр.).

В сходных условиях получен I (R = CH_3), т. пл. 195—197° и I (R = C_2H_5), т. пл. 204—206°. М. Брауде

9Л362. **Получение производных 4-оксикумарина.** Enders Edgar. Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Oxycumarins. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1017620, 7.01.60.—Обладающие антикоагулирующим действием соединения общей ф-лы (I) (R — арил, R′ — арил или алкил, который может вместе с R образовать алициклич. или гетероциклич. радикал, ароматич. ядро может быть замещенным) получены конденсацией 4-оксикумарина (II) с эфирами ф-лы RR′CHX (III) (X — алкокси- или ацилоксигруппа). 8 *г* II и 11 *г* III (R = R′ = C_6H_5, X = OCH_3) сплавляют с 5 *мл* CH_3COOH, добавляют 1 *мл* 78%-ной H_2SO_4, нагревают 1 час при 120°, выливают в воду и получают I (R = R′ = C_6H_5), выход 70—80%, т. пл. 181—182° (из CH_3OH). Аналогично получают I (приведены R, R′, заместители в бензольном ядре и т. пл. в °C): C_6H_5, C_6H_5, 7-CH_3, 184—185; C_6H_5, C_6H_5, 7-Cl, 175—176; C_6H_5, C_6H_5, 6-Cl, 200—202; 4-ClC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 7-Cl, 213—215; 4-ClC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 7-CH_3O, 210—211; C_6H_5, CH_3, —, 208—209; C_6H_5, C_2H_5, —, 178—179; *n*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, —, 131—132; *n*-ClC_6H_4, C_2H_5, —, 192—192,5; C_6H_5, C_2H_5, 7-CH_3, 160—162; C_6H_5, *н*-C_3H_7, —, 200—201; 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$, CH_3, —, 158—160; 4-$C_2H_5C_6H_4$, C_2H_5, —, 158—160; α-инданил, —; 195; α-тетралил, —, 186—187; α-тетралил, 7-CH_3, 186—187; α-тетралил, 7-CH_3O, 190—192. В. Спиричев

9Л363. ***Бис*-1,1-дипиридилолефины и их соли, применяемые в терапии.** Bencze William Laszlo, Allen Milton Joel. Certain *bis*-1,1-dipyridyl olefines and therapeutically useful salts. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2923710, 2.02.60.—Соединения общей ф-лы RR′C=CR″R‴ (I) (R и R′ — пиридил-3 или -4, R″ и R‴ — низшие алкилы), их соли и четвертичные аммониевые соединения, подавляющие активность гормонов коры надпочечников, получают дегидратацией соединений ф-лы RCH(OH)CR′R″R‴ (II). 8 *г* II (R = R′ = пиридил-3, R″ = R‴ = CH_3) медленно прибавляют к 40 *мл* конц. H_2SO_4, нагретой до 110°, выдерживают 1 час при 150°, охлаждают до ~20°, выливают на лед, нейтрализуют 50%-ным NaOH, 4-кратно экстрагируют этилацетатом, экстракты объединяют, промывают насыщ. р-ром NaCl, сушат Na_2SO_4, фильтруют, концентрируют в вакууме; остаток (6,6 *г*) перегоняют при 120—130°/0,05 *мм* и получают 6,3 *г* I (R = R′ = пиридил-3, R″ = R‴ = CH_3), т. пл. 142—143,5° (этилацетат-пентан). Аналогично получены 3,3 *бис*-(пиридил-3)-бутен-1, т. кип. 120—125°/0,03 *мм*. И. Алферова

9Л364. **Способ получения тиоамидов пиридинкарбоновых кислот.** Liberman David. Nouveaux thioamides pyridiniques et leur procédé de préparation. [Chimie et Atomistique]. Франц. пат. 1215506, 19.04.60.—Обладающие бактерицидным действием и применяемые для лечения туберкулеза и проказы тиоамиды 6-R-изоникотиновой к-ты (I, II к-та) (R — низший алкил) получены следующим рядом р-ций: кетон ф-лы $RCOCH_3$ конденсируют с этилоксалатом и образовавшийся эфир ф-лы $RCOCH_2COCOOC_2H_5$ (III) действием цианацетамида (IV) переводят в 6-R-3-циан-4-карбэтоксипиридон-2 (V), при действии горячей конц. HCl превращающийся в 6-R-пиридон-2-карбоновую-4 к-ту (VI). При хлорировании VI с последующим действием спирта образуется этиловый эфир (ЭЭ) 2-Cl-II (VII), который восстанавливают в ЭЭ II (VIII), действием NH_3 переводимый в амид II (IX). При нагревании с P_2O_5 IX превращается в нитрил II (X), который действием H_2S переводят в I. Более коротким путем получен I (R = CH_3); пировиноградную к-ту (XI) конденсируют с NH_3, образовавшуюся 6-метилпиридиндикарбоновую-2,4 к-ту (XII) декарбоксилируют, выделенную II (R = CH_3) (XIII) переводят в ЭЭ (**VIII**, R = CH_3) (**VIIIa**), из которого вышеприведенным способом получают **Ia**. К 750 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в абс. спирте при 0° прибавляют по каплям 75 *г* **XI**, осадок отделяют и получают 16 *г* **XII**, т. пл. > 330°. 5 *г* **XII** нагревают при 280°, кристаллизуют из воды и получают 1,5 *г* XIII, т. пл. 292°. 10 *г* XIII, 50 *мл* абс. спирта и 10 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 3 часа и получают 7,5 *г* **VIIIa**, т. кип. 102—104°/9 *мм*. 14 *г* **VIIIa** перемешивают с 15 *мл* насыщ. спиртового р-ра NH_3 при 0° и получают 9,5 *г* IX (R = CH_3) (**IXa**), т. пл. 163°, которые нагревают в вакууме при 160—180° с 15 *г* P_2O_5 и получают 4,8 *г* X (R = CH_3) (**Xa**), т. пл. 46°. Р-р 4,8 *г* **Xa** в 18 *мл* абс. спирта, содержащего 1,6 *г* триэтаноламина обрабатывают H_2S и получают 5,1 *г* **Ia**, т. пл. 190° (разл.). 36 *г* метилэтилкетона и 73 *г* этилоксалата кипятят в спирте в присутствии C_2H_5ONa и получают 28 *г* III (R = C_2H_5) (**IIIa**), т. кип. 100—105°/6 *мм*. 22 *г* **IIIa**, 11 *г* **IV** и 4,5 *мл* пиперидина кипятят с 205 *мл* 60°-ного спирта и получают 19 *г* **V** (R = C_2H_5) (**Va**), т. пл. 211°. 30 *г* **Va** кипятят 4 часа с конц. HCl и получают 13,5 *г* **VI** (R = C_2H_5) (**VIa**), т. пл. 308°. 26 *г* **VIa**, 81 *г* PCl_5 и 45 *мл* $POCl_3$ упаривают в вакууме, остаток обрабатывают спиртом, перегоняют и получают 24 *г* **VII** (R = C_2H_5) (**VIIa**), т. кип. 127—131°/8 *мм*. Р-р 10 *г* **VIIa** в 80 *мл* абс. спирта, содержащего 5,5 *г* CH_3COOK, гидрируют в присутствии 5%-ного Pd/C и получают 8 *г* **VIII** (R = C_2H_5) (**VIIIб**), т. кип. 120—124°/14 *мм*, из которого вышеприведенным способом получены соответствующие IX, т. пл. 131°, X и I (R = C_2H_5), т. пл. 166°. В сходных условиях получены (приведены в-во, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): R = C_3H_7 : **III**, 113/6; **V**, 152; **VI**, 285; **VII**, 115—116/2; **VIII**, 121—125/7; **IX**, 135; **X**, 90—95/4; **I**, 142, R-*изо*-C_4H_9 : **III**, 106—109/4; **V**, 156; **VI**, 270; **VII**, 146—150/8; **VIII**, 110—114/3; **IX**, 106; **X**, 107—117/6; **I**, 153. М. Брауде

9Л365. **Замещенные пиперидины.** Young Edwin Harry Paterson. Substituted piperidines. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 834290, 4.05.60.—Обладающие ганглиоблокирующим и гипотенсивным действием соединения общей ф-лы (I) (R-алкил или алкенил с 1—6 атмами C, могущий содержать заместители, R^1, R^2, R^3, R^4 — CH_3 или C_2H_5, R^5 — алкил с 1—6 атомами C, фенил, диалкиламиноалкиламин или H) получены 1) восстановлением соответствующих 4-кетопроизводных пиперидина; 2) восстановлением производных $\Delta^{3,4}$-тетрагидропиридина и 3) алкилированием I (R = H). 5,5 *г* 4-кето-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидина, 30 *г* триэтиленгликоля, 6 *г* гидрата гидразина и 6 *г* KOH кипятят 2 часа, отгоняя образующуюся воду, остаток разгоняют и получают I (R = R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, R^5 = H), т. кип. 182—183°/768 *мм*, пикрат, т. пл. 274—276° (разл.). В сходных условиях получен I (R = H, R^1 = R^3 = C_2H_5, R^2 = R^4 = CH_3, R^5 = 3-CH_3), т. кип. 108—110°/23 *мм*, оксалат, т. пл. 199° (разл.). Р-р 2,25 *г* хлоргидрата (ХГ) 1,2,2,6,6-пентаметил-$\Delta^{3,4}$-тетрагидропиридина в 40 *г* CH_3OH гидрируют в присутствии 0,5 *г* Pt (из PtO_2), фильтруют, упаривают до 5 *г*, прибавляют эфир, осадок отделяют и получают ХГ I (R = R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, R^5 = H), т. пл. 249° (разл.). В сходных условиях получен I (R = H, R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, R^5 = 4-C_6H_5), ХГ, т. пл. 225—226°. 4 *г* I (R = H, R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, R^5 = H), 12 *г* 98%-ной HCOOH и 15 *г* 38%-ного форма-

лина кипятят 8 час., охлаждают, подщелачивают водн. р-ром NaOH, извлекают эфиром (4 × 35 *г*), экстракт сушат, упаривают, остаток перегоняют и получают I ($R = R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$, $R^5 = H$), т. кип. 183—184°/771 *мм*, пикрат, т. пл. 274—276°, йодметилат, т. пл. 210—215°. В сходных условиях получены **I**, (приведены R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С пикрата): C_2H_5, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, H, 194—198°/760, 245—247 (разл.), йодгидрат, т. пл. 269—270°; $CH_2{=}CH{-}CH_2$, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, H, 96—98/20, 162—163; *н*-C_4H_9, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, H, 96—98/12, 181—182; CH_3, CH_3, C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 3-CH_3, 119—121/18, —; OH-C_2H_4, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, H, 140—142/12, т. пл. 160°, 215—216; $CH_3COC_2H_4$, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 H, 139—141/12, —; 3,4,5-$(OH)_3C_6H_2COC_2H_4$, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 H, т. пл. 157°, —; $C_2H_5OC_2H_4$, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, H, 132—136/18, —. Р-р 10 *г* гидрата триацетонамина и 7,5 *г* Δ-диэтиламинопропиламина в 80 *г* CH_3OH встряхивают в атмосфере H_2 в присутствии 0,5 *г* Pt (из PtO_2) до прекращения поглощения H_2 фильтруют, упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают I ($R = H$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$, $R^5 = 4\text{-}(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2NH$). С. Окунь

9Л366. **Получение производного глутаримида.** Hoffmann Karl. Verfahren zur Herstellung eines neuen Glutarimids. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 342219, 342220, 31.12.59.—По пат. 342219 соединение ф-лы (**I**), обладающее антиконвульсивным действием и применимое перорально и парентерально, получают восстановлением соответствующего нитрозо- или нитропроизводного. 26,2 *г* α-(*п*-нитрофенил)-α-этилглутаримида, т. пл. 137—139°, гидрируют в этилацетате в присутствии Ni-катализатора при 50—70° до прекращения поглощения H_2, катализатор отделяют, р-р упаривают, охлаждают, кристаллы отделяют, перекристаллизовывают из CH_3OH и получают I, выход 97%, т. пл. 149—150°. Полученный продукт растворяют в спирте, пропускают HCl (газ) и получают хлоргидрат **I**, т. пл. 223—225°. Р-цией I с $(CH_3CO)_2O$ получают ацетаминопроизводное I, т. пл. 183—185°. Приведены методы получения исходного нитросоединения. По пат. 342220 **I** получают гидролизом соответствующих производных, содержащих в пара-положении группу, гидролизующуюся в NH_2-группу. 8,4 *г* α-(*п*-бензоиламинофенил)-α-этилглутаримида кипятят 4 часа с 30 *мл* 18%-ной HCl, HCl частично отгоняют в вакууме, остаток перемешивают со льдом, фильтруют, фильтрат подщелачивают NH_4OH, кристаллы отделяют, промывают водой, сушат в вакууме при 50°, перекристаллизовывают из этилацетата и получают I, т. пл. 149—150°. И. Филянд

9Л367. **Спазмолитические препараты.** Biel John H. Anti-spasmodics specific for upper gas-trointestinal pain and spasm. [Lakeside Labs, Inc.]. Пат. США 2918407, 22.12.59.—Патентуются соединения общей ф-лы $CH_2NR(CH_2)_3CHOOCCH(C_6H_5)_2$ (I) (R — низший алкил) и их нетоксичные соли и четвертичные аммониевые соединения. 34 *г* N-этилпиперидинола-3 (**II**) и 20 *г* $(C_6H_5)_2CHCOCl$ (III) в 80 *мл* *изо*-C_3H_7OH, кипятят 2 часа, *изо*-C_3H_7OH отгоняют в вакууме (30 *мм* рт. ст.), остаток растворяют в 150 *мл* воды, р-р несколько раз экстрагируют эфиром, водн. р-р нейтрализуют K_2CO_3, экстрагируют эфиром, экстракты сушат K_2CO_3, эфир отгоняют, остаток перегоняют и получают 14 *г* I ($R = C_2H_5$) Ia, т. кип. 180—181°/13 *мм*. Смесь 4,5 *г* **III** и 2,6 *г* **II** растворяют в 50 *мл* $(CH_3)_2CO$, кипятят 3 часа, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в *изо*-C_3H_7-OH, перекристаллизовывают и получают 4,2 *г* (60%) хлоргидрата **Ia**, т. пл. 173—174°. 3,23 *г* **Ia** растворяют в абс. эфире, прибавляют 2,84 *г* CH_3J, оставляют на 24 часа, осадок отфильтровывают и получают 4 *г* йодметилата **Ia**, т. пл. 70° (разл.). И. Алферова

9Л368. **Способ получения амида N-метил-1,4,5,6-тетрагидроникотиновой кислоты.** Karrer Paul. Verfahren zur Herstellung von N-Methyl-1,4,5,6-tetrahydronicotinsäureamid. [F. Hoffmann — La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 345005, 29.04.60.—Для получения амида N-метил-1,4,5,6-тетрагидроникотиновой к-ты (I) амид дигидро-N-метилцианоникотиновой к-ты (II), получаемый р-цией щел. цианида с галоидметилатом амида никотиновой к-ты, частично гидрируют под давлением в присутствии Ni Ренея. **I** снижает кровяное давление, активизирует рост и является промежуточным продуктом синтеза лекарственных в-в. Пример. При 20° сливают р-ры 50 *г* йодметилата амида никотиновой к-ты в 400 *мл* воды и 37 *г* KCN в 100 *мл* воды. Через несколько часов заканчивается кристаллизация **II**, который очищают перекристаллизацией из ацетонитрила или диметилформамида; растворим в CH_3OH, спирте, диоксане и ацетоне и очень трудно в воде, разлагается > 125°. К р-ру 10 *г* **II** в 50 *мл* спирта прибавляют 10 *г* Ni Ренея X 50 и гидрируют 6 час. при 50° и 80 *ат*. Фильтруют, фильтрат выпаривают, маслянистый остаток растворяют в небольшом кол-ве этилацетата, обесцвечивают углем и выделяют кристаллич. продукт. Дробной кристаллизацией из этилацетата получают более труднорастворимую фракцию чистого **I**, т. пл. 122°, λ макс. 295 *мμ* (в сп.) и фракцию смеси (т. пл. 94°) I с амидом гексагидроникотиновой к-ты, которую различными путями, напр., хроматографией, можно разделить на компоненты. Ю. Вендельштейн

9Л369. **Получение сложных эфиров моно- и бициклических пентианолов и их сульфониевых солей.** Horák Václav. Způsob přípravy esterů jednoduchých a bicyklických penthianolů a jejich sulfoniových solí. Чехосл. пат. 91156, 15.07.59.—Патентуется способ получения сульфониевых солей эфиров пентианолов, преимущественно соединения типа дезазатиатропина (I) и дезазапсевдотиатропина, обладающих спазмолитич. действием. Из смеси 1,4 *г* I, 20 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 2 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в течение 5 час. медленно отгоняют низкокипящие фракции, после разложения и обработки обычным способом получают смесь эпимерных спиртов с выходом 90%, т. пл. 200—206°. Полученную смесь растворяют в 120 *мл* C_6H_6, добавляют 6,8 *г* пиридина, затем по каплям 8,8 *г* C_6H_5COCl, через 48 час. смесь разлагают разб. HCl, выделенную смесь бензоатов эпимерных дезазатиатропинов разделяют хроматографически на 700 *г* нейтр. Al_2O_3 и получают 5,95 *г* β-изомера, т. пл. 101° и 3,5 *г* α-изомера, т. пл. 52°. З. Смелый

9Л370. **Способ получения 3-пиридилэтилоксазолидиндионов-2,4.** Shapiro Seymour L., Feedman Louis, Rose Ira M. 3-pyridylethyl 2,4-oxazolidinediones and process. [U. S. Vitamin Corp.]. Пат. США 2866734, 30.12.58.—Соединения общей ф-лы RR′C—O—CONR″CO (I) (R и R′ — H, низший алкил, циклоалкил, аралкил, фенил или R′ + R″ — алкилен и метилалкилен, R″ — 2-этилпиридил, или алкилзамещенный 2-этилпиридил с 1—2 атомами С в алкиле и 4-этилпиридил) их соли и четвертичные аммониевые соединения, обладающие антиконвульсивными, аналгетич., и снотворным действием, получают р-цией 2,4- или 6-винилпиридина с оксазолидиндионом. 6 *г* 1,3-оксазолидиндиона-2,4 и 7,91 *г* 2-винил-5-этилпиридина нагревают 2 часа при 150°, охлаждают, кристаллизующийся продукт растирают с гексаном, растворяют в 100 *мл* воды, подщелачивают $NaHCO_3$ до pH 7—8, экстрагируют эфиром (3 × 50 *мл*), экстракты выпаривают, сушат над P_2O_5, растирают с C_6H_{14} и получают I [R = R′ = H, R″ — 2-(2-пиридил)-5-этил], т. пл. 65°. Получены также производные I (приведены R′, R″, или R′ + R″, R‴,

т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): H, CH_3, —, 2-(4-пиридил)-, 131—148/0,015; CH_3, CH_3, —, 2-(2-пиридил) 115—132/0,01; H, 3-C_6H_{13}, —, 2-[2-пиридил-5-этил], 170—172//0,06; H, C_6H_5, —, 2-(4-пиридил), —, 107,5—109° (этилацетат — гексан); C_6H_5, C_6H_5, 2-(2-пиридил-5-этил), —, хлоргидрат, 146—156 (этилацетат); C_6H_5, C_6H_5, 2-(4-пиридил, —, йодметилат, 166—168°, —, —, тетраметилен, H, —, 132—133°; —, —, 3′-метилпентаметилен, H, —, 107—108°.

И. Берлин

9Л371. Новые производные нитроимидазола.—. Nouveaux dérivés du nitro-imidazole. [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1200718, 23.12.59.—Соединения общей ф-лы (I) (R — алкил с ⩾ 2 атомами C или аралкил, в котором арил может быть замещен например алкилом, алкоксилом, нитрогруппой или галоидом) и соли I с к-тами получают алкилированием или аралкилированием 4-(или 5-)-нитроимидазола (II) (в II атомы H в положениях 4 и 5 эквивалентны) или нитрованием 1-алкил- или 1-аралкил-имидазола обычными способами. I применяют для лечения заболеваний, вызываемых *Endamoeba histolytica* и *Trichomonas vaginalis*. Примеры. а) Смесь 17 *г* II и 26 *г* диэтилсульфата (III) размешивают 2 часа при 120°, выливают в 100 *мл* дистил. воды, фильтруют, фильтрат подщелачивают 20 *мл* р-ра NaOH уд. веса 1,33 и экстрагируют 3 × 100 *мл* $CHCl_3$. Экстракты сушат K_2CO_3, концентрируют, остаток растворяют

NO_2—⟨N=, NR⟩ I

в 100 *мл* пропанола, прибавляют эфирный р-р HCl и получают 11,5 *г* хлоргидрата 1-этил-5-нитроимидазола, т. пл. 150°. Аналогично из 9,6 *г* II и 18,5 *г* *н*-пропилового эфира *п*-толуолсульфокислоты нагреванием в течение 4 час. при 120—140° получают 2,7 *г* хлоргидрата 1-*н*-пропил-5-нитроимидазола, т. пл. 135°; из 11,3 *г* II и 21 *г* ди-*н*-бутилсульфата при нагревании 1 час при 140° получают 4,8 *г* 1-*н*-бутил-5-нитроимидазола, т. пл. 52° (из гексана). б) К р-ру 17 *г* II в 90 *мл* 10%-ного р-ра NaOH прибавляют 10 мин. 13 *г* III, размешивают 30 мин. при 40°, прибавляют 90 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 13 *г* III и нагревают 1 час при 45°. Охлаждают, экстрагируют 5 × 100 *мл* $CHCl_3$, экстракты сушат, выпаривают в вакууме, остаток растворяют в 400 *мл* эфира, оставляют в холодильнике, кристаллы фильтруют, маточные р-ры концентрируют и получают всего 5,8 *г* 1-этил-4-нитроимидазола, т. пл. 40—41°. в) К р-ру 11,3 *г* II в 150 *мл* диметилформамида прибавляют 48 *мл* 18%-ного спирт. р-ра этилата K, оттоняют спирт, при атмосферном давлении, охлаждают до 60° и быстро прибавляют смесь 12,3 *г* *н*-пропилбромида и 20 *мл* диметилформамида и кипятят при размешивании 2,5 часа. По охлаждении фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток растворяют в $CHCl_3$, фильтруют, фильтрат выпаривают, остаток растворяют в эфире и выделяют масло 1-*н*-пропил-4-нитроимидазола, застывающее при 21°. Аналогично из 4,5 *г* II и 8,2 *г* *п*-хлорбензилбромида получают 5 *г* 1-(4′-хлорбензил)-4-нитроимидазола, т. пл. 122° (из дихлорэтана); из 11,3 *г* II и 12,6 *г* бензилхлорида получают 1-бензил-4-нитроимидазол, т. пл. 76° (из бзл.-циклогексана 1 : 1). г) К р-ру 28,5 *г* сульфата 1-бензил имидазола в смеси 15 *мл* HNO_3 уд. веса 1,38 и 26 *мл* HNO_3 уд. веса 1,49 постепенно прибавляют 17 *мл* H_2SO_4 уд. веса 1,83, нагревают 2 часа при 120° до прекращения выделения газов, охлаждают и выливают на лед. Осадок фильтруют, кристаллизуют из 100 *мл* воды и получают 11,3 *г* 1-(4′-нитробензил-4-нитроимидазола (IV), т. пл. 185°. К кислому маточному р-ру после отделения неочищ. IV прибавляют 75 *мл* р-ра NaOH уд. веса 1,33 и 100 *г* K_2CO_3 и экстрагируют 4 × 50 *мл* $CHCl_3$. Выпариванием экстрактов получают 7,3 *г* продукта, который прибавлением р-ра 8,5 *г* пикриновой к-ты в 170 *мл* спирта переводят в пикрат (14 *г*); последний размешивают с р-ром 2,5 *г* гидрата окиси лития в 200 *мл* воды, экстрагируют 3 × 50 *мл* $CHCl_3$, экстракты выпаривают, остаток растворяют в ацетоне, прибавляют эфир. р-р HCl и получают 6 *г* хлоргидрата 1-бензил-5-нитроимидазола, т. пл. 144°.

Ю. Вендельштейн

9Л372. Получение производных пиразолидиндиона-3,5, содержащих в положении 4 бициклический заместитель. Scheffler Heinrich, Teufel Helmut. Verfahren zur Herstellung von in 4-Stellung bicyclisch substituierten 3,5-Dioxo-pyrazolidinen. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 344065, 15.03.60.—Соединения ф-лы (I) (R и R′ = H или низшие алкилы, R″ и R‴ = H, алкил, циклоалкил, незамещ. или замещ. арил или аралкил, n = 0—3), обладающие противовоспалительной, жаропонижающей и аналгетич. активностью, получают каталитич. гидрированием соединений ф-лы (II), полученных конденсацией диэфиров малоновой

R′, CH_2, R, $(CH_2)_n$, O=, NR‴, NR″, O= I   R′, CH_2, R, $(CH_2)_n$, O=, NR″, NR″, O= II

к-ты, замещ. ненасыщ. бициклич. радикалом с гидразином или его производным ф-лы R″HNNHR‴ (III) в присутствии основных конденсирующих средств. Суспензию 0,2 *г* $PdO_2/BaSO_4$ в 100 *мл* 96%-ного спирта взбалтывают в атмосфере H_2 до полного насыщения, затем прибавляют 1,79 *г* II (R = R′ = H, R″ = R‴ = = C_6H_5, n = 1) IIa, воздух отсасывают, продувают H_2 и гидрируют при 20° и атмосферном давлении. Через 40 мин. смесь нагревают, горячий р-р фильтруют, охлаждают и получают 1,52 *г* (84%) Ia, т. пл. 170,5—171°.

И. Филянд

9Л373. Получение замещенных в положении 4 производных 1,2-диарил-3,5-диоксопиразолидина. Denss Rolf, Häfliger Franz. Verfahren zur Herstellung von 4-substituierten 1,2-Diaryl-3.5-dioxo-pyrazolidinen. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 334844, 31.01.59.—Патентуется способ получения производных 3,5-диоксопиразолидина (I 3,5-диоксопиразолидин), обладающих фармакологич. активностью. 19,8 *г* хлоргидрата хлорангидрида N-метилгексагидроникотиновой к-ты суспендируют в 200 *мл* C_6H_6 и 75 *мл* пиридина прибавляют небольшими порциями при перемешивании 25,2 *г* малонилгидразобензола, кипятят 10 мин. и перемешивают ~16 час. при 20°. Осадок отделяют, промывают C_6H_6 и получают 1,2-дифенил-4-(N-метилгексагидроникотиноил)-I, т. пл. 291—293. Аналогично получены (приведены в-во и т. пл. в °С); 1,2-дифенил-4-изоникотиноил-I, 341—342; 1,2-дифенил-4-теноил-I, 197—198; 1,2-дифенил-4-никотиноил-I, 338—341; 1,2-ди-(*п*-толил)-4-никотиноил-I, 318—322; 1,2-дифенил-4-фуфуроил-I, 185—187.

М. Старосельская

9Л374. Получение 5-замещенных производных 1,2-диарилпиразолидиндиона-3,5. Denss Rolf, Häfliger Franz. Verfahren zur Herstellung von 4-substituierten 1,2-Diaryl-3,5-dioxo pyrazolidinen. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 334850, 31.01.59.—Патентуется способ получения производных пиразолидиндиона-3,5 (I дион), обладающих терапевтич. свойствами и применимых для лечения ревматич. заболеваний. 274 *г* диэтилового эфира 3.3-этилендиоксибутилмалоновой к-ты растворяют в 100 *мл* абс. C_6H_6, прибавляют 57 *г* CH_3ONa и 184 *г* гидразобензола, кипятят 15 час., охлаждают, выливают в воду, водн. слой промывают C_6H_6, бензольный р-р промывают 2 н. р-ром Na_2CO_3, подкисляют 2 н. HCl, осадок перекристаллизовывают из спирта и получают 1,2-дифенил-4-(3′,3′-этилендиоксибутил)-I (II) т. пл. 165—167°. 36,6 *г* II кипятят 18 час. в 750 *мл* ацетона с 0,35 *г* *п*-толуолсульфокислоты фильтруют, к фильтрату прибавляют 1500 *мл* воды и оставляют на 24 часа при 5°. Осадок отделяют, промывают 50%-ным ацетоном и получают 1,2-дифенил-4-(3′-

оксобутил)-I (III), т. пл. 115,5—116,5°. 50 *г* III растворяют в 1300 *мл* CH_3OH и 171 *мл* 1 н. NaOH, смешивают с 250 *мл* 10%-ного р-ра $NaBH_4$ в CH_3OH, оставляют на 24 часа при $\leqslant 40°$, фильтруют, к фильтрату прибавляют 2500 *мл* 2 н. HCl, оставляют на 48 час. при 5° и отделяют 1,2-дифенил-4-(3′-оксибутил)-I, т. пл. 163—164°.
М. Старосельская

9Л375. Бициклические производные тиазолов. Dodson Raymond M. Bicyclic thiazole derivatives. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2933497, 19.04.60.—Конденсацией эфиров $RCH(CN)OSO_2C_6H_5$ (**Iа—з**; везде **а** $R = C_6H_5$, **б** $R = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, **в** $R = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, **г** $R = 2\text{-}ClC_6H_4$, **д** $R = CH_2CH_2C_6H_{11}$, **е** $R = CH_2CH_2C_6H_5$, **ж** $R = 2,4\text{-}Br_2C_6H_3$, **з** $R = 4\text{-}ClC_6H_4$) с имидазолинтионом-2 (II) синтезированы 2-R-3-имино-2,3,5,6-тетрагидроимидазо-(1,2-**в**)-тиазолы (IIIа—з); имины **IIIа—е** гидролизованы в 2-R-3-кето-2,3,5,6-тетрагидроимидазо-(2,1-**в**)-тиазолы (IVа—е), причем **IVв, г** получены без выделения **IIIв, г**. Тем же методом из **Iд, е** и триметилентиомочевины (V) получены 2-циклогексилэтил- и 2-фенотил-3-имино-2,3,6,7 -тетрагидро-5 -тиазоло-(3,2-**а**)-пиримидины (VI, VII). Соединение **VII** гидролизовано в соответствующее 3-кетопроизводное (**VIII**). Синтезированные соединения являются антагонистами морфина, в малых дозах оказывают депрессирующее действие на цнс, а в больших дозах действуют как аналгетики. 27,3 *г* **Iа** и 10,2 *г* II растворяют в 80 *мл* горячего ацетона, выдерживают 16 час. при $\sim 25°$, разбавляют тройным объемом воды, через 30 мин. фильтруют, подщелачивают при 0—10° NH_4OH, подкисляют CH_3COOH и отделяют бензолсульфонат (БС) **IIIа**, т. пл. 226—229°, из которого действием NH_4OH выделяют основание и превращают его в дихлоргидрат (ДХГ) IIIа, т. пл. 222—225°. Аналогично получают **IIIб**, БС, т. пл. 202—203°, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 161—162°. Р-р 18,4 *г* **Iд** в 0,1 *л* ацетона, содержащий 9 *г* NaJ, выдерживают 24 часа, к фильтрату добавляют 6,1 *г* **II**, кипятят 4 часа, р-р концентрируют и отделяют йодгидрат (ИГ) **IIIд**, т. пл. 200—202°, из которого как обычно получают ДХГ **IIIд**, т. пл. 158—160°. Теми же приемами синтезируют ИГ **IIIе**, БС **IIIж** и ИГ **IIIз**. К холодному р-ру 67 *г* 3-циклогексилпропиональдегида и 86 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ постепенно добавляют 94 *г* NaJ в 0,1 *л* воды, перемешивают и получают **Iд**, т. пл. 33,5—34°. Смесь 7,7 *г* **Iд**, 2,9 *г* **V** и 3,75 *г* NaJ в 50 *мл* ацетона кипятят 30 мин., фильтруют и по охлаждении получают ИГ **VI**, т. пл. 154—157° (из водн. CH_3OH). Аналогично синтезируют ИГ **VII**, т. пл. 160—163° (из CH_3OH-этилацетата). Смесь 8 *г* БС **IIIа**, 100 *мл* воды и 65 *мл* конц. HCl нагревают 2 часа при 90—100°, холодный фильтрат подщелачивают NH_4OH, нейтрализуют CH_3COOH и отделяют **IVа**, т. пл. 139,5—140,5° (из воды), ХГ, т. пл. 232—234° (разл., из CH_3OH). **IIIб** обрабатывают конц. NH_4OH, продукт смешивают с водой, постепенно приливают конц. HCl, быстро фильтруют и через 1 час отделяют ХГ **IVб**, т. пл. 242—245° (разл.). Р-р 15 *г* **Iв** и 4,5 *г* II в 64 *мл* ацетона выдерживают 20 час. при 25°, отгоняют ~ 32 *мл* р-рителя, остаток разбавляют эфиром, фильтрат упаривают досуха, остаток смешивают с NH_4OH, извлекают эфиром, сухой р-р обрабатывают р-ром HCl в *изо*-C_3H_7OH и отделяют ХГ **IVв**, т. пл. 246—247° (разл.). Тем же методом получают ХГ **IVг**, т. пл. 217—219°, из которого выделяют **IVг**, т. пл. 104—110°. Гидролизом **IIIд, е** и **VII** получают **IVд**, ХГ, т. пл. 154—157°, **IVе** и **VIII**, ИГ т. пл. 215—225°.
Э. Бамдас

9Л376. Способ получения 2-амино-4-пиридил-2-тиазола и его солей. Erlenmeyer Hans, Menassé Raphael, Prijs Bernhard. Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-pyridyl-(2′)-thiazol und seinen Salzen. [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 1062245, 7.01.60.—Соединение ф-лы (I) и его соли, обладающие аналгетич. и жаропонижающей активностью и применимые перорально, получают р-цией 2-ацетилпиридина, содержащего в ацетильной группе реакционноспособный заместитель, с тиомочевиной, с последующим превращением полученного соединения в соли. 3 *г* неочищ. 2-хлорацетилпиридина в 50 *мл* абс. спирта кипятят 10 час. с 5 *г*

(структурная формула I: пиридил-2-тиазол с группой NH_2) **I**

тиомочевины, спирт отгоняют, остаток нагревают 90 мин. при 150°, прибавляют 50 *мл* 4 н. HCl, экстрагируют эфиром (3 × 50 *мл*), водн. слой отделяют, подщелачивают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и экстрагируют эфиром (3 × 100 *мл*). Объединенные экстракты обрабатывают горячим лигроином (5 × 40 *мл*), охлаждают и получают кристаллич. **I**, т. пл. 175—176° (из лигр.).
И. Филянд

9Л377. Способ получения 3-креатинил-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазолилпирофосфата. Коминато Киёси. Японск. пат. 9078, 24.10.57.—3-креатинил-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазолилпирофосфат ф-лы (I) получают этерификацией креатина (**II**), галоидированием сложного эфира **II**, обработкой тиоформамидом для образования сложного эфира ω-тиоформамидометилгуанидинуксусной к-ты, р-цией с γ-галоид-γ-ацетопропиловым спиртом, обработкой $POCl_3$, полученного сложного эфира 3-креатинил-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазола и омы-

$NH_2C(=NH)-N(CH_2COOH)-CH_2-\overset{+}{N}$ (тиазолий, CH_3) $CH_2CH_2OP(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)_2$ Cl^- **I**

лением щелочью сложноэфирной группы до **I**. **I** обладает витаминным характером, а также пригоден в качестве промежуточного продукта. 10 *г* **II** в 100 *мл* абс. спирта насыщают сухим HCl, причем происходит растворение **II** с выделением тепла, охлаждают, оставляют стоять и отфильтровывают этиловый эфир **II**. Этот эфир растворяют в 200 *мл* лед. CH_3COOH, приливают по каплям Br_2 до остающегося бромного окрашивания, нагревают до 60° и оставляют стоять 16 час. при 0°, получают 13,5 *г* этилового эфира ω-бромметилгуанидинуксусной к-ты (**III**). К 10 *г* **III** в 100 *мл* смеси абс. C_2H_5OH и абс. бутилового спирта (1 : 1) при $< 30°$ по каплям приливают 10 *г* тиоформамида и перемешивают 1 час, к образовавшемуся этиловому эфиру ω-тиоформамидометилгуанидинуксусной к-ты приливают в течение $\sim 1,5$ часа при $\sim 60°$ 38 *г* γ-хлор-γ-ацетопропилового спирта в 500 *мл* C_2H_5OH, оставляют 24 часа стоять и упариванием при $< 45°/10$ *мм* выделяют этиловый эфир 3-креатинил-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазола (**IV**), выход 50%. 12 *г* **IV** растворяют в 100 *мл* лед. CH_3COOH, приливают по каплям при $\leqslant 60°$ в течение ~ 40 мин. ~ 40 *мл* $POCl_3$ охлаждают, оставляют стоять 4—5 дней при 0°, кристаллич. продукт отделяют, для гидролиза сложно-эфирной группы обрабатывают 60%-ным спиртом, содержащим небольшое кол-во KOH, охлаждают $< 0°$ и отделяют **I**, выход 51%, т. пл. 236—240° (разл.).
С. Петрова

9Л378. Получение производного 1,3,5-триазина. Hüni Albrecht, Staehelin Alexander. Verfahren zur Herstellung einer 1,3,5-Triazin-Verbindung. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 335401, 14.02.59.—2-гидразино-4,6-*бис*-диэтиламинотриазин (I) и его соли, применимые в качестве лекарственных средств при нейрологич. заболеваниях, получают р-цией гидразина с 4,6-*бис*-диэтиламинотриазином (II), содержащим в положении 2 реакционноспособный заместитель. 983 *г* 2-хлор-II растворяют в 5 *л* 96%-ного спирта, прибавляют 1 *л* гидразингидрата, оставляют на 3 часа при $\sim 20°$, нагревают 2 часа на водяной бане и выпаривают в вакууме. Остаток растворяют в разб. HCl, подщелачивают NaOH, многократно взбалтывают с эфиром, эфирные р-ры

промывают разб. HCl, кислый р-р подщелачивают NaOH и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат, р-ритель отгоняют и получают I, дихлоргидрат, т. пл. 198—200°, метансульфонат, т. пл. 97—99°, диметансульфонат, т. пл. 175—176°. М. Старосельская

9Л379. Четвертичные аммониевые соединения. Werner Lincoln Harvey. Quaternary ammonium compounds. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2903464, 8.09.59.—Патентуются четвертичные соли (I), где X — анион терапевтич. приемлемой к-ты, R^1, R^2 и R^3 — низший алкил (или NR^2R^3 — гетероциклич. радикал), R^4 и R^5—H, низший алкил или арил. Смесь 4,6 *г* 2-йодметил-1,4-диоксана (II), 4,76 *г* пирролидина (III) и 10 *мл* изопропанола (IV) нагревают 4 часа при 100°, охлаждают, фильтруют, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают и извлекают эфиром; получают 2-пирролидил-(1′)-метил-1,4-диоксан (V); хлоргидрат, т. пл. 133—135°. В близких условиях, при р-ции II с 1,2,3,4-тетрагидрохинолином, $(CH_3)_2NH$ и $(C_6H_5CH_2)_2NH$ получают соответственно: 2-[1′,2′,3′,4′-тетрагидрохинолил-(1′)-метил]-1,4-диоксан (VI), т. пл. 63—66°; хлоргидрат, т. пл. 173—175°; 2-метиламинометил-1,4-диоксан (VII), т. кип. 71—76° (т-ра бани)/20*мм*; хлоргидрат, т. пл. 154—156° (из IV-этилацетата); 2-дибензиламинометил-1,4-диоксан (VIII), т. пл. 62—64,5° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 204—208°. В смеси 120 *мл* ацетона, 35 *мл* воды и р-ра 180 *г* NaOH в 180 *мл* воды растворяют 45 *г* бутандиола-2,3, к р-ру прибавляют за 2,5 часа при слабом кипении и размешивании смесь 66,5 *г* аллилбромида и 100 *мл* ацетона, кипятят 1 час, отгоняют ацетон, прибавляют 0,5 *кг* льда и р-р 196 *г* конц. H_2SO_4 в 300 *мл* и извлекают эфиром; получают 2-аллилокси-3-оксибутан (IX), т. кип. 90—93°/50 *мм*. Смесь 13 *г* IX, 30,28 *г* $(CH_3COO)_2Hg$, 100 *мл* воды и 0,1 *мл* CH_3COOH нагревают 45 мин. при ~100°, оставляют на ночь при ~20°, фильтруют, к

R^4, R^5-1,4-диоксан-$CH_2\overset{+}{N}R^1R^2R^3$ X^- I

р-ру прибавляют 16,6 *г* KJ в 25 *мл* воды, маслообразный осадок растворяют в 50 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 19 *г* J_2 в 450 *мл* $CHCl_3$, нагревают до кипения, оставляют на 18 час. при ~20° и фильтруют; из р-ра получают 2-йодометил-5,6-диметил-1,4-диоксан (X), т. кип. 47—52°/0,05 *мм*. В близких условиях, из гидробензоина (через его моноаллиловый эфир, т. кип. 180—200°/4 *мм*), из 1-аллилоксипропанола-2 и из 2-аллилокси-2-фенилэтанола получают соответственно: 2-йодометил-5,6-дифенил-1,4-диоксан (XI), т. пл. 157—160° (из сп.-этилацетата); 2-йодометил-6-метил-1,4-диоксан (XII), т. кип. 135—140°/18 *мм*; 2-йодометил-5-фенил-1,4-диоксан (XIII), т. пл. 105—108° (из CH_3OH-этилацетата). К р-ру 87,2 *г* II в 160 *мл* спирта прибавляют 100 *г* $(CH_3)_3N$ и нагревают 4 часа при 80—100° в автоклаве; получают I ($R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = R^5 = H$, X = J) (**Iа**; **Iб** основание), выход 69,5 *г*, т. пл. 206—210° (из сп.). В близких условиях, при р-ции II, X, XI, XII и XIII с соответствующими третич. аминами получают следующие I [указаны R^1, R^2, R^3, (или R^1 и NR^2R^3), R^4, R^5, р-ритель, время и т-ра р-ции, выход в *г*, т. пл. в °C]: —, пиридил-1, H, H, J, IV, 4 часа при 140°, 1,21 (из 2,3 *г* II), 122—123 (из IV); CH_3, пиперидил-1, H, H, J, IV, 4 часа при 140°, 1,09 (из 2,3 *г* II), 177—179 (из IV); CH_3, пирролидил-1, H, H, J (**Iв**), IV, 4 часа при 140°, 0,7 (из 2,3 *г* II), 130—131 (из сп.-эф.); CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, J, спирт, 4 часа при 80—100°, —, 172,5—174,5 (из IV-этилацетата); CH_3, CH_3, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, J, спирт, 4 часа при 100°, —, 193—195° (из сп.-этилацетата); —, хинолил-1, H, H, J, IV, 2 часа при 150°, —, 202—206 (из IV); C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, H, H, J, IV, 6 час. при 115—120°, —, 175—178 (из IV); CH_3, CH_3, CH_3, C_6H_5, H, J, спирт, 4 часа при 90—100, —, 269—272 (из сп.); CH_3, CH_3, $C_6H_5CH_2$, H, H, J, IV, 4 часа при 140°, —, 193—195 (из сп.). Водн. р-р **Iа** взбалтывают с избытком Ag_2O, фильтруют и к р-ру прибавляют небольшой избыток водн. р-ра *d*-винной к-ты; получают *d*-тартрат **Iб**. К р-ру 69,6 *г* **Iа** в 355 *мл* воды прибавляют AgCl (из 124 *г* $AgNO_3$), взбалтывают 7 час. при ~20°, фильтруют и р-р упаривают досуха; получают хлорид **Iб** (**Iг**), выход 29 *г*, т. пл. 273° (разл.; из IV-этилацетата). Смесь 0,5 *г* VI, 0,5 *г* CH_3J и 5 *мл* спирта кипятят 3 часа, прибавляя во время р-ции два раза по 0,5 *мл* CH_3J; получают I ($R^1 = CH_3$, NR^2R^3 = 1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1, $R^4 = R^5 = H$, X = J), т. пл. 176—179° (разл.; из сп.-этилацетата). В близких условиях, при р-ции V, VI и VIII с соответствующими галоидными алкилами получают **Iв** и следующие I (указаны R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, C_2H_5 H, H, J, 152—155 (из сп.-этилацетата); CH_3, CH_3, $CH_2{=}CHCH_2$, H, H, Br, 91—94; CH_3, CH_3, *н*-C_3H_7, H, H, J, 110—113; CH_3, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, H, H, J, —. I обладают симпатомиметич. свойствами и применяются, как холинергич. агенты, в лекарственных препаратах, особенно для глазной практики. Описано приготовление изотонич. офтальмологич. р-ра, содержащего в 1000 *л* 1 *кг* **Iг**, 1,56 *л* 12,8%-ного р-ра хлористого цефирола, 5 *кг* CH_3COONa, 4 *л* 10%-ной CH_3COOH и 4,5 *кг* NaCl. А. Травин

9Л380. Способ получения призводных морфолина, применяемых как лекарственные средства. Thomä Otto. Verfahren zur Herstellung von als Heilmittel geeigneten substituierten Morpholinen. [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 973048, 19.11.59.—Обладающие гипертенсивным действием 2-(оксифенил)-морфолины (Iа—в) (а *п*-изомер, б *м*-изомер, в *о*-изомер) получены каталитич. гидрированием кетонов ф-лы $OHC_6H_4COCH_2NHCH_2CH_2OH$ (IIа—в) с последующей циклизацией в кислой среде образовавшихся аминоспиртов ф-лы $OHC_6H_4CH(OH)CH_2NHCH_2CH_2OH$ (IIIа—в). Хлоргидрат (ХГ) IIа [полученного конденсацией 1-(*п*-оксифенил-1)-оксо-2-бромэтана с моноэтаноламином] гидрируют в CH_3OH в присутствии Pd при ~20°, слабокислый р-р упаривают и получают ХГ Iа, т. пл. 220°. Аналогично получен ХГ Iв, выход 33%, т. пл. 187°. Р-р IIIб (полученного каталитич. гидрированием IIб) в 10-кратном кол-ве 20%-ной HCl нагревают 2 часа при ~100°, обесцвечивают животным углем, упаривают в вакууме, остаток подщелачивают NH_4OH, осадок отделяют, промывают водой и получают Iб, выход 35%, т. пл. 177°. М. Брауде

9Л381. Производные пиримидина. Langley Bernard William. New pyrimidines. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 845378, 24.08.60.—Конденсацией 4-хлор-2,6-диоксипиримидина (I) с соответственно замещ. гидразинами получены обладающие бактерицидным действием гидразинопиримидины RHNNR′R″ (IIа—к; везде R = 2,6-диоксипиримидил-4; неуказанные R = H; **а** R′ = R″ = H; **б** R′ = CH_3, **в** R′ = C_6H_5, **г** R′ = *п*-FC_6H_4, **д** R′ = *п*-ClC_6H_4; **е** R′ = R″ = *п*-ClC_6H_4, **ж** R′ = *п*-BrC_6H_4; **з** R′ = *о*-$CH_3C_6H_4$; **и** R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$, **к** R′ = *п*-$CH_3C_6H_4$); аналогично синтезирован 4-гидразино-2,6-диокси-5-метилпиримидин (III). 1 *г* I в смеси 1 *г* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 10 *мл* воды кипятят 1 час и по охлаждении отделяют IIа, т. разл. 290°. Смесь 11 *г* I, 32 *г* сульфата метилгидразина, 18 *г* NaOH или эквивалентное кол-во CH_3COONa и 0,5 *л* воды, кипятят 4 часа, отгоняют 250 *мл* воды и получают IIб, т. пл. 284—285° (разл.). 1,46 *г* I, 2 *г* $C_6H_5NHNH_2$ и 0,1 *л* воды кипятят 2 часа в атмосфере N_2 и выделяют IIв, т. разл. 283—284°; IIв получают аналогично из метансульфоната I и бензосульфоната I. Сходными приемами синтезируют [указаны в-во и т. пл. в °C (разл.)]: IIг 285—290; **д** > 340; **е** > 350; **ж** > 320; **з** > 340; **и** 205—210; **к** 277—278; III 275—276. Э. Бамдас

9Л382. Получение производных пиримидина. Erlenmeyer Hans. Verfahren zur Herstellung von neuen Pyrimidinen. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 345897, 15.06.60.—Соединения общей ф-лы (I) (R = H, амино-

или меркаптогруппа), являющиеся антиметаболитами антагонистами пуринового обмена, тормозящие развитие опухолей и стимулирующие процессы брожения, получают р-цией соответствующих производных 4,6-димеркапто-5-аминопиримидина с HCOOH. 4 *г* 4,6-димеркапто-5-аминопиримидина кипятят 2 часа в 150 *мл* 95%-ной HCOOH, через 40 мин. кристаллы отделяют, растворяют в разб. NH_4OH, обрабатывают активированным углем, фильтруют, фильтрат сильно подкисляют разб. H_2SO_4 и получают 4 *г* I (R = H), т. разл. > 230°.

Г. Белый

9Л383. Фенэтилпроизводные пиперазина. Mills Jack. Novel phenethyl-substituted piperazines. [Eli Lilly and Co]. Пат. США 2927924, 08.30.60.—Обладающие гипотенсивным и седативным действием N-(*м*-R-*п*-R'-фенэтил)-N'-R''-пиперазины (I) (R и R' = OH, NH_2, низшая алкокси-, ацилокси- или алкиламиногруппа, один из них может быть H, R'' = C_6H_5, замещ. C_6H_5, пиридил, замещ. пиридил или α-нафтил) и их соли с нетоксичными к-тами получены 1) р-цией R-R'-фенэтиламина с окисью этилена, хлорированием образовавшегося ди-β-оксиэтил-R-R'-фенэтиламина (II) и последующей конденсацией выделенного ди-β-хлорэтил-R-R'-фенэтиламина (III) с амином ф-лы $R''NH_2$; 2) р-цией R''-пиперазина (IV) с 3-R-4-R'-фенэтилгалоидом; 3) р-цией IV с R-R'-фенилуксусной к-той с последующим восстановлением образовавшегося кетона. К р-ру 543 *г* гомовератриламина в 3 *л* 95%-ного спирта прибавляют за 30 мин. при перемешивании и 5—10° р-р 277 *г* окиси этилена в 1 *л* холодного спирта, оставляют на ~16 час. при ~20°, упаривают, остаток перегоняют и получают II (R = R' = CH_3O) (**IIa**), т. кип. 160—180°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5398. Р-р 705 *г* **IIa** в 2 *л* $CHCl_3$ насыщают HCl (газом), прибавляют при перемешивании и 10—15° 708 *г* $SOCl_2$, кипятят 3 часа, охлаждают, осадок отделяют, промывают холодным ацетоном и получают хлоргидрат (ХГ) III (R = R' = CH_3O) (**IIIa**), т. пл. 144—146°, водн. р-р которого подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают эфиром, экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают и получают **IIIa**. К 0,44 моля $NaNO_2$ в 80 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при перемешивании 18,6 *г* анилина, перемешивают, прибавляют 0,2 моля IIIa в 80 *мл* эфира, перемешивают 1 час, прибавляют 800 *мл* толуола, испаряют NH_3, кипятят 12 час., охлаждают, выливают в 500 *мл* воды, прибавляют 1 *л* эфира, органич. слой отделяют, извлекают 10%-ной HCl (2 × 300 *мл*), кислые р-ры сильно подщелачивают 20%-ным NaOH, извлекают смесью 1 *л* эфира и 100 *мл* $CHCl_3$, экстракт промывают водой, сушат $MgSO_4$, упаривают досуха, остаток растворяют в 100 *мл* спирта, р-р насыщают HCl (газом), прибавляют при перемешивании эфир, осадок отделяют, кристаллизуют из спирта и получают ХГ I (R = R' = CH_3O, R'' = C_6H_5) (**Ia**), т. пл. 232—233°. 18,8 *г* 2-аминопиридина и суспензию 19,2 *г* NaH в 19,2 *г* сухого толуола кипятят 3 часа, охлаждают до 60°, прибавляют 0,2 моля **IIIa**, оставляют на 2 часа при 60°, кипятят ~16 час., далее обрабатывают вышеуказанным способом (см. получение Ia) и получают дихлоргидрат (ДХГ) I (R = R' = CH_3O, R''-пиридил-2), т. пл. 225—226° (разл., из сп.). Указанными способами получены I (R = R' = CH_3O) (приведены R'', т. пл. солей): *о*-ClC_6H_4, ХГ, 244—245; *м*-ClC_6H_4, ХГ, 199—200; *о*-$CH_3OC_6H_4$, ДХГ, 225—226 (разл.); *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, ХГ, H_2O, 194—195; *м*-$CH_3OC_6H_4$, ДХГ, 195—196 (разл.); *о*-$CH_3C_6H_4$, ХГ, 260—261; *м*-$CH_3C_6H_4$, ХГ, 224—225; *о*-$C_2H_5C_6H_4$, ДХГ, 265 (разл.), *d*-нафтил, ХГ, 275 (разл.); 3-метилпиридил-2, ДХГ, 206—207 (разл.); 4-метилпиридил-2, ДХГ, 222—223 (разл.); 6-метилпиридил-2, ДХГ, 125—126 (разл.). 10 *г* ХГ **Ia** и 70 *мл* 48%-ной HBr кипятят 3 часа, охлаждают, концентрируют, осадок отделяют, кристаллизуют из 90%-ного спирта и получают бромгидрат (БГ) **I** (R = R' = OH, R'' = C_6H_5) (**Iб**), т. пл. 266° (разл.). 2 *г* БГ **Iб** кипятят 2 часа с 20 *г* $(C_2H_5CO)_2O$, концентрируют, осадок отделяют, кристаллизуют из смеси спирт-этилацетат и получают БГ I (R = R' = C_2H_5COO, R'' = C_6H_5), т. пл. 186—188°. 15 *г* бромистого 4-метоксифенилэтила и 30 *г* **IV** (R'' = *о*-$CH_3OC_6H_4$ (**IVa**) нагревают 48 час. при ~100°, растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$, подщелачивают, извлекают эфиром, экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают, отгоняют при 150°/0,1 *мм* не вступивший в р-цию **IVa**, остаток растворяют в 50 *мл* спирта, р-р насыщают HCl (газом) и получают ХГ I (R = H, R' = CH_3O, R'' = *о*-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 216—218° (из сп. + эф.). Описанными способами получены I (приведены R, R', R'', т. пл. в °C солей): OH, OH, *м*-$CH_3C_6H_4$, дибромгидрат (ДБГ), 256—257, OH, OH, *о*-ClC_6H_4, ХГ, 208—210; OH, OH, *о*-$CH_3C_6H_4$, ДБГ, 229—230; OH, OH, *о*-$C_2H_5C_6H_4$, ДБГ, 200—201; OH, OH, пиридил-2, ДБГ, 254—255; 6-метилпиридил-2, ДБГ, 167—169; OH, OH, 4-метилпиридил-2, ДБГ, 268 (разл.); OH, OH, 3-метилпиридил-2, ДБГ, 208—210; OH, OH, *о*-$CH_3OC_6H_4$, БГ 208—209; CH_3COO, CH_3COO, C_6H_5, ХГ, 228—229; CH_3COO, CH_3COO, *о*-$CH_3OC_6H_4$, БГ, 180—182; CH_3COO, CH_3COO, *о*-ClC_6H_4, БГ, 225—226; C_6H_5COO, C_2H_5COO, *о*-ClC_6H_4, БГ, 182—183; C_2H_5COO, C_2H_5COO, *о*-$CH_3C_6H_4$, БГ, 185—186; CH_3COO, CH_3COO, *о*-$C_2H_5C_6H_4$, БГ, 196—197; CH_3COO, CH_3COO, пиридил-2, БГ, 200—202; CH_3COO, CH_3COO, 6-метилпиридил-2, ДБГ, 252 (разл.); CH_3COO, CH_3COO, 4-метилпиридил-2, ДБГ, 260—262; CH_3COO, CH_3COO, 3-метилпиридил-2, ДБГ, 234 (разл.); CH_3O, H, C_6H_5, ХГ, 203—205; H, CH_3O, C_6H_5, ХГ, 273—274; H, CH_3O, *о*-ClC_6H_4, ХГ, 247—249; H, CH_3O, *о*-$CH_3C_6H_4$, ХГ, 272—273; H, CH_3O, *м*-ClC_6H_4, ХГ, 174—175; H, CH_3O, *м*-$CH_3C_6H_4$, ДХГ, 210 (разл.); H, CH_3O, пиридил-2, основание, 92—94; H, OH, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ДБГ, 233—234; OH, H, C_6H_5, ДБГ, > 275; H, OH, C_6H_5, БГ, 259—260; H, OH, *о*-ClC_6H_4, БГ, 208—209; H, OH, *о*-$CH_3C_6H_4$, ДБГ, 256—257; H, OH, *м*-$CH_3C_6H_4$, ДБГ, 222—224; H, OH, *м*-ClC_6H_4, БГ, 204—205; H, OH, пиридил-2, ДБГ, 250—252; H, CH_3COO, *о*-$CH_3OC_6H_4$, БГ, 226—227; H, CH_3COO, C_6H_5, ДХГ, 220—222; H, C_2H_5COO, *о*-$CH_3OC_6H_4$, БГ, 215—216; CH_3COO, H, C_6H_5, ДБГ, 234—235; C_2H_5COO, H, C_6H_5, ДХГ, 198—199; H, C_2H_5COO, C_6H_5, БГ, 197—198; H, CH_3COO, *о*-ClC_6H_4, БГ, 233—234; H, C_2H_5COO, *о*-ClC_6H_4, БГ, 223—224; H, CH_3COO, *о*-$CH_3C_6H_4$, ХГ, 259—260; H, C_2H_5COO, *о*-$CH_3C_6H_4$, БГ, 254—255; H, CH_3COO, *м*-$CH_3C_6H_4$, БГ, 185—186; H, C_2H_5COO, *м*-$CH_3C_6H_4$, БГ, 225—226; H, CH_3COO, пиридил-2, ДБГ, 228—230; CH_3O, OH, C_6H_4, ХГ. H_2O, 135—136; CH_3O, OH, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ХГ, 234—235; CH_3O, OH, *м*-$CH_3C_6H_4$, ХГ. H_2O, 197—198; CH_3O, CH_3COO, C_6H_5, ХГ, 234—235; CH_3O, C_2H_5COO, C_6H_5, ХГ. $0,5H_2O$, 209—210; CH_3O, CH_3COO, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ДХГ, 225 (разл.); CH_3O, CH_3COO, *м*-$CH_3C_6H_4$, ХГ, 209—210; CH_3O, C_2H_5COO, *м*-$CH_3C_6H_4$, ХГ. $0,5H_2O$, 188—189; H, NH_2, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ХГ, 260—261; H, $NHCOCH_3$, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ХГ, 276; H, $NHCOC_2H_5$, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ХГ, 225 (разл.); H, NHC_2H_5, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ХГ, 218—219 (разл.); H, $(CH_3)_2$, *о*-$CH_3OC_6H_4$, ДХГ, 256—257; H, NH_2, *м*-$CH_3C_6H_4$, ДХГ, 286—287; H, NH_2, C_6H_5, ДХГ, 272—273; H, NH_2, *о*-ClC_6H_4, ДХГ, 306.

М. Брауде

9Л384. Производные фенилпиперазина и способ их получения. Parcell Robert F. Phenylpiperazine compounds and process for producing the some. [Parke, David and Co.]. Пат. США 2922788, 26.01.60.—Соединения общей ф-лы (I) (R — замещ. фенил, R' = H или ацил, *n* = 3—6) и их соли, обладающие гипотенсивным действием и применимые перорально, получают р-цией N-фенилпиперазина с ω-галоидалканолом в молярном соотношении 2 : 1 в среде органич. р-рителя или каталитич. гидрированием карбалкоксипиперазинов дей-

ствием металлич. Na в спирте или $LiAlH_4$. Смесь 38,4 *г* 1-*о*-метоксифенилпиперазина (II), 16,2 *г* нитрила Δ-бромвалериановой к-ты и 200 *мл* толуола кипятят 2 часа, охлаждают, фильтруют, толуол отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 350 *мл* абс. спирта, пропускают при 0,5° сухой HCl (газ), добавляют 1,8 *мл* воды, кипятят 4 часа при перемешивании, горячий р-р фильтруют, фильтрат выпаривают досуха в вакууме,

$RN\langle\ \rangle N-(CH_2)_n-OR'$

остаток растворяют в воде, подщелачивают $NaHCO_3$, извлекают эфиром, вытяжку сушат $MgSO_4$ и полученный р-р этилового эфира 4-*о*-метоксифенилпиперазинвалериановой к-ты при энергичном перемешивании медленно вводят в р-р 4 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира. По окончании р-ции добавляют р-р щелочи, эфирный слой отделяют, сушат K_2CO_3, р-ритель отгоняют в вакууме и получают I (R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = H, *n* = 5). К р-ру 10 *г* I в эфире добавляют спирт. р-р 2,9 *г* HBr, осадок отделяют, перекристаллизовывают из изопропанола и получают бромгидрат I. 17,9 *г* хлорангидрида 5-карбометоксивалериановой к-ты вводят в р-р 38,4 *г* II в 500 *мл* C_6H_6, перемешивают 30 мин., фильтруют, фильтрат выпаривают до ~75 *мл*, добавляют 300 *мл* сухого эфира и медленно добавляют при перемешивании к р-ру 7 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* сухого эфира. По окончании р-ции осторожно подщелачивают NaOH, эфирный слой отделяют, сушат K_2CO_3, р-ритель отгоняют в вакууме и получают I (R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = H, *n* = 6), дихлоргидрат, т. пл. 185—187°. Получены также I (приведены R, R′, *n*, т. пл. в °С и т. пл. в °С (хлоргидрата): *о*-$CH_3OC_6O_4$, H, 4, —, 156—158; *о*-$CH_3OC_6H_7$, H, 3, —, 188—189; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, H, 5, 43—45, —; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, CH_3CO, 5, —, —; *о*-$C_3H_7OC_6H_4$, CH_3CO, 5, 58—60, —; *о*-*н*-$C_4H_9OC_6H_4$, H, 5, —, —; *о*-CH_2=$CHCH_2OC_6H_4$, CH_3CO, 5, —, 125—127; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, H, 3, —, —; *о*-CH_3, H, 3, 99—101, —; CH_3, H, 4, —, 154—156; *о*-CH_3, H, 5, —, 172—173; *о*-$CH_3C_6H_4$, H, 6, —, 141—142; 2,3-$Cl_2C_6H_3$, H, 5, —, 183—184; 5-Cl, 2-*изо*-$C_3H_7OC_6H_3$, H, 5, т. кип. 180—190°/0,3 *мм*, 149—151°; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, H, 5, —, 208—209; 3-Cl, 2-$CH_3C_6H_3$, H, 5, 71—73, —; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, H, 5, —, 140—151; 2,3-$Cl_2C_6H_3$, H, 5, 137—139, 210—211; 2,3-$Cl_2C_6H_3$, H, 6, —, —.

Ю. Белый

9Л385. Новые производные N-монобензгидрилпиперазина и способ их получения. Dérivés nouveaux de la N-monobenzhydryl-pipérazine et leur procédé de préparation. [H. Morren]. Бельг. пат. 544751, 25.09.59 и 545523, 9.10.59.—Обладающие антигистаминным и седативным действием соединения общей ф-лы (I) [R и R′ = H, галоид, алкил, алкоксигруппа или H, *n* = 1 (пат. № 544751) или *n* = 2 (пат. 545523) при *n* = 1— R ≠ H] и их соли с неорганич. и органич. к-тами, а также четвертичные аммониевые производные получены: 1) взаимодействием N-моно-R,R′-бензгидрилпиперазина (II) с $Cl(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (IIIа, б; а *n* = 1,

$(RC_6H_4)(R'C_6H_4)CHN\langle\ \rangle N(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ I

б *n* = 2) в присутствии связывающего HCl в-ва; 2) конденсацией II с окисью этилена в закрытом сосуде при 170°; 3) взаимодействием хлорзамещенного R,R-бензгидрила (IV) с $HN(C_4H_8)NCH_2CH_2OH$ (V) с последующим переводом образовавшегося $(RC_6H_4)(R'C_6H_4)CH$—$N(C_4H_8)N$—CH_2CH_2OH (VI) в соответствующий хлорид (VII) и обработкой последнего $Na(OCH_2CH_2)_nOH$ (*n* = 1-VIIIа, *n* = 2-VIIIб); 4) конденсацией IV с $HN(C_4H_8)N$—$(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$; 5) р-цией VI с $Cl(CH_2CH_2O)_nH$. Смесь 0,1 моля II (R = *n*-Br, R′ = H), 0,2 моля IIIа, 0,1 моля $N(C_2H_5)_3$ и 50 *мл* ксилола нагревают 6 час. при 130—140°, охлаждают, растворяют в разб. HCl (к-та), р-р промывают C_6H_6, прибавляют K_2CO_3 до насыщения, извлекают C_6H_6, экстракт промывают, упаривают, остаток разгоняют в вакууме и получают с выходом 80% Iа (R = *n*-Br, R′ = H, *n* = 1), т. кип. 224°/0,01 *мм*. Iа растворяют в абс. спирте, обрабатывают избытком HCl (газ) и получают дихлоргидрат (ДХГ) Iа, т. пл. 190—191°. Смесь 1 моля IVб (R = *м*-Br, R′ = H) и 1,5 моля V осторожно нагревают 15 мин. при 150°, реакционную массу растворяют в воде, р-р подщелачивают, извлекают C_6H_6, экстракт упаривают, остаток разгоняют в вакууме и получают VIб, т. кип. 206°/0,02 *мм*. К р-ру 73 *г* VIб в 300 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют на холоду р-р 36 *г* $SOCl_2$ в 100 *мл* C_6H_6, кипятят до прекращения выделения SO_2, полученный хлоргидрат VIIб промывают безводн. ацетоном, растворяют в воде, прибавляют K_2CO_3, выделившийся VIIб растворяют в C_6H_6, р-р сушат K_2CO_3, прибавляют к нему эквивалентное кол-во р-ра VIIIа в этиленгликоле, упаривают, остаток кипятят 3 часа при ~100°, отгоняют в вакууме избыток гликоля, прибавляют воду и C_6H_6, отделяют от водн. слоя, промывают, упаривают в вакууме, остаток перегоняют в вакууме и получают Iб (R = *м*-Br, R′ = H, *n* = 1), т. кип. 225°/0,02 *мм*, ДХГ, т. пл. 208—210°, четвертичное соединение с CH_3J, т. пл. 181°. Толуольный р-р IIb (R = *n*-OCH_3, R = *n*-CH_3) и толуольный р-р 3-х эквивалентов окиси этилена нагревают 1 час в автоклаве при 170°, охлаждают, разгоняют в вакууме и получают: толуол; IIв, т. кип. 180—185°/0,2 *мм*; VIв, т. кип. 208°/0,02 *мм*; Iв (*n* = 1), т. кип. 225—230°/0,01 *мм* и Iв (*n* = 2), т. кип. 245—250°/0,01 *мм*. Указанными выше способами получены I (приведены R, R′, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ДХГ в° С): *м*-CH_3, H, 1, 210/0,1, 197—199; *о*-Br, H, 1, 215—220/0,1, —; *о*-Cl, H, 1 215/0,015, 165, четвертичная соль с CH_3J, —т. пл. 168°; *м*-Cl, H, 1, 215/0,5, 213; *n*-Cl, *n*-Cl, 1, 245/0,1, 205—207; *о*-CH_3, H, 1, 194/0,1, —; *м*-OCH_3, H, 1, 225/0,07, 190—191; *о*-OC_5H_{11}, H, 1, 252/0,1, —; *n*-Br, H, 2, 243—250/0,02, —; *n*-Cl, H, 2, 250/0,01, —; *о*-Cl, H, 2, 240—245/0,01, —; *о*-Br, H, 2, 240—246/0,005, —; H, H, 2, 220—225/0,02, —; *м*-Br, H, 2, 240—245/0,01, —; *м*-CH_3, H, 2, 230—235/0,01, —; *м*-C_4H_9, H, 2, 250—255/0,001, —; *м*-OCH_3, H, 2, 245—250/ /0,01. —. II получены действием соответствующих IV на пиперазин (приведены R, R′, т. кип. в °С/*мм*): *о*-Cl, H, 154/0,01; *м*-Cl, H, 162/0,1; *о*-Br, H, 160/0,02; *м*-Br, H, 185/1; *n*-Cl, *n*-Cl, —, т. пл. 106° (из петр. эфира); *о*-CH_3, H, 148/0,01; *м*-CH_3 H, 150/0,05; *м*-OCH_3, H, 160/0,02; *о*-OC_5H_{11}, H, 192—195/0,2; *n*-CH_3, *n*-OCH_3, 180—185/0,2.

С. Окунь

9Л386. Способ получения барбитуровых оснований. Wunderlich Helmut, Stark Andreas. Verfahren zur Herstellung von Barbiturbasen. Пат. ГДР 18231, 20.02.59.—Предложен способ получения производных барбитуровой к-ты общей ф-лы (I) [R′ и R″ — низший алкил (или NR_2' и NR_2'' — гетероциклич. радикал) и R‴ = H или CH_3], заключающийся во взаимодействии галоидных соединений $R_2''NCH_2CH_2Hal$ или их хлоргидратов с незамещ. у одного из атомов азота производными барбитуровой к-ты указанного строения, в присутствии связывающих к-ты оснований. Патентуются также четвертичные соли I и их соли с к-тами. К р-ру 245 *г* 5-фенилбарбитуровой к-ты (II) и 408 *г* пиперидина (III) в 1,8 *л* CH_3OH прибавляют при размешивании и охлаждении льдом 192 *г* Br_2, размешивают 18 час., разбавляют 5 *л* воды, подкисляют CH_3-

C_6H_5, $R_2'N$; O, $NCH_2CH_2NR_2''$, =O, NR''', O   I

COOH, фильтруют, осадок растворяют в смеси 1,8 *л* 2 н. HCl и 2,2 *л* воды, фильтруют, р-р подщелачивают конц. NH_4OH и нейтрализуют CH_3COOH; получают 5-фенил–5-пиперидилбарбитуровую к-ту (IV), выход 97%, т. пл. 255—256°. К суспензии 41 *г* II в 400 *мл* CH_3OH прибавляют при охлаждении 32 *г* Br_2, упарива-

ут в вакууме, к осадку прибавляют 60 *мл* воды и упаривают, повторяют эту операцию еще раз, остаток суспендируют в воде и фильтруют; получают 5-бром-5-фенилбарбитуровую к-ту (V), выход 52 *г*, т. пл. 194—196°. К р-ру 71 *г* V в 600 *мл* CH_3OH прибавляют при охлаждении 86 *г* III, размешивают 12—18 час., прибавляют 1,5 *л* воды, подкисляют CH_3COOH, фильтруют, осадок растворяют в 1,2 *л* 1 н. HNO_3, фильтруют, р-р нейтрализуют NH_4OH, фильтруют, осадок растворяют в HCl (к-те) и нейтрализуют NH_4OH; получают **IV**, выход 65,5%. Смесь 88 *г* **IV** с 0,8 *л* толуола и р-ром C_2H_5ONa (из 6,9 *г* Na и 250 *мл* абс. спирта) кипятят 30 мин., отгоняют на колонке р-ритель до 110° в парах, добавляя взамен отогнанного толуола свежую порцию последнего, прибавляют при т-ре кипения смеси 43 *г* β-пиперидиноэтилхлорида (VI), кипятят 3 часа, охлаждают, выливают в 750 *мл* охлажд. льдом 2 н. HCl, водн. слой разбавляют в 5 раз водой и обрабатывают NH_4OH; получают I (NR_2' и NR_2'' — пиперидил-1, $R''' = H$) (**Ia**), т. пл. 79—82° (после высушивания; в-во очень гигроскопично и при стоянии на воздухе превращается в гидрат, который плавится при 55—60°). К р-ру 57 *г* **IV** в 0,5 н. щелочи, содержащей 2 *моль-экв* NaOH, прибавляют 37 *г* хлоргидрата **VI** в 0,5 *л* воды, натревают за 30 мин. до кипения, охлаждают, декантируют, осадок промывают водой, измельчают, растворяют в CH_3COOH, фильтруют, р-р разбавляют в 5 раз водой и обрабатывают NH_4OH; получают **Ia**, выход 55% (после высушивания). Смесь 28 *г* **IV**, 17,5 *г* **VI** и 250 *мл* изопропанола кипятят 3 часа, фильтруют, р-р упаривают, остаток растворяют в CH_3COOH, фильтруют, р-р разбавляют в 5 раз водой и обрабатывают NH_4OH; получают гидрат **Ia**, выход 10 *г*, т. пл. 55—60°. Смесь 391 *г* **IV**, 225 *г* K_2CO_3, 225 *г* **VI** и 3,5 *л* толуола кипятят 5 час., охлаждают, выливают в 3 *л* 2 н. HCl и водн. слой обрабатывают NH_4OH. Осадок оставляют на несколько дней в эксикаторе и затем высушивают несколько часов в вакууме при 100°; получают гидрат **Ia**, выход 70—75%. Аналогично из 222 *г* **IV** и 114 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида получают I (NR_2'— пиперидил-1, $R'' = C_2H_5$, $R''' = H$) (**Iб**), который после высушивания в вакууме растворяют в ацетоне и превращают указанным ниже способом в соли. Р-р 10 *г* **Iб** в ацетоне обрабатывают насыщ. р-ром безводн. $(COOH)_2$ (**VII**) в эфире, фильтруют, осадок растворяют в горячем изопропаноле, отгоняют частично р-ритель, фильтруют и осадок дважды кристаллизуют из ацетона; получают оксалат **Iб** (с 2 молекулами **VII** и 2 молекулами воды), т. пл. 80—81,5°. К р-ру 10 *г* **Iб** в ацетоне прибавляют 25 *г* аллилбромида (**VIII**), кипятят 10 час., охлаждают, фильтруют и осадок дважды кристаллизуют из изопропанола; получают бромаллилат **Iб**, т. пл. 176—179°. Смесь 27 *г* 5-фенил-5-пиперидино-N-метилбарбитуровой к-ты с 0,5 *л* толуола и р-ром C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na в абс. спирте) кипятят до растворения, отгоняют спирт, прибавляют 15 *г* **VI** и обрабатывают, как указано в последнем опыте получения **Ia**; получают 22 *г* маслообразного I ($NR_2' = NR_2''$ = пиперидил-1, $R''' = CH_3$) (**Iв**). Последний растворяют в эфире, обрабатывают насыщ. эфирным р-ром безводн. **VII**, декантируют и осадок дважды кристаллизуют из смеси равных объемов CH_3OH и изопропанола; получают оксалат **Iв** (с 0,5 молекулы **VII**), выход 17 *г*, т. пл. 175—178°. Р-р **Ia** в абс. эфире осаждают эфирным р-ром **VII** и осадок извлекают кипящим изопропанолом; получают оксалат **Ia** (с 1 молекулой **VII** и 2 молекулами воды), т. пл. 204—206° (из смеси CH_3OH и изопропанола). Смесь 25 *г* **Ia**, 0,2 *л* безводн. ацетона и 15 *г* **VIII** кипятят 10 час., упаривают и остаток обрабатывают петр. эфиром; получают бромаллилат **Ia**, т. пл. 175—177° (из изопропанола). Препараты отличаются хорошей растворимостью в воде и низкой токсичностью. А. Травин

9Л387. α-Галоидэтилфенилборозолы. Hoffmann Arthur K. α-Halogeno-ethylphenyl boroxoles and method of preparation. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2868840, 13.01.59.—$C_2H_5C_6H_5$ бромируют Br_2, 555 *г* полученного *n*-$C_2H_5C_6H_4Br$ (I), $n^{25}D$ 1,5245, обрабатывают Mg в эфире, полученный *n*-$C_2H_5C_6H_4MgBr$ прибавляют к р-ру 913 *г* $(C_4H_9O)_3B$ в 800 *мл* абс. эфира при —70°, оставляют при ~20° и после соответствующей обработки получают 378 *г* *n*-$C_2H_5C_6H_4B(OH)_2$ (II), т. пл. 149—150°. 284 *г* II кипятят с 1 *л* $C_6H_5CH_3$ с ловушкой Дина — Старка, толуол отгоняют в вакууме и получают три-(*n*-этилфенил)-борозол (III), т. пл. 194—195°. 147 *г* III в 3,25 *л* безводн. CCl_4 обрабатывают 200 *г* N-бромсукцинимида, доводят до кипения, прибавляют 1 *г* перекиси бензоила, кипятят 3 часа, фильтруют, CCl_4 отгоняют, остаток перекристаллизовывают из смеси C_6H_6-циклогексан (1 : 1) и получают 212 *г* три-(*n*-α-бромэтилфенил)-борозол, т. пл. 183,5—185,5°. Аналогично получают хлорпроизводное. И. Берлин

9Л388. Получение производных усниновой кислоты. Virtanen O. Erik. Menetelmä valmistaa usniinihapon johdannaisia. [Lääke Oy]. Фин. пат. 30278, 30.11.59.—Обладающие туберкулостатич. действием производные усниновой к-ты (I к-та) получают из I в результате перегруппировки с образованием реакционноспособной OH-группы с последующим взаимодействием с четвертичным аммониевым соединением в органич. р-рителе. Эквимолярные кол-ва I и дихлоргидрата 2-диметиламино-6-(β-диэтиламиноэтокси)- бензтиазола в ацетоне кипятят до окончания р-ции и продукт очищают обычными методами. Соотношение компонентов р-ции может быть 1 : 2. М. Тойкка

9Л389. Получение производных тиакумарина. Litvan Franz, Stoll Willy. Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Thiacumarins. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 331695, 15.09.58.—Патентуется способ получения производных тиакумарина (I тиакумарин), обладающих антикоагулирующим действием. 17,8 *г* 4-окси-I, 14,6 *г* бензальацетона и 1 *г* пиперидина кипятят 4—5 час. в 80 *мл* диоксана, охлаждают, фильтруют и фильтрат выливают в воду. Выделившееся масло сушат в вакууме, перемешивают с 10 *мл* толуола, кристаллы отделяют, промывают небольшим кол-вом толуола, перекристаллизовывают из водн. ацетона и получают 3-(α-фенил-β-ацетилэтил)-4-окси-I (II), т. пл. 163—164°. Аналогично получены производные 4-окси-I (приведены заместитель в положении 3 и т. пл. в °C): α-(*n*-метилфенил)-β-ацетилэтил, 160—163; α-(*n*-метоксифенил)-β-ацетилэтил, 157—158; α-(*n*-фторфенил)-β-ацетилэтил, 184—185; α-(*n*-хлорфенил)-β-ацетилэтил, 161—163; α-(2',4'-дихлорфенил)-β-ацетилэтил, 208—209; α-(*n*-нитрофенил)-β-ацетилэтил, 211—213; α-(*n*-нитрофенил)-β-ацетилэтил, 185—186; α-фурил-β-ацетилэтил, 146—147; α-тионил-β-ацетилэтил, —; α-фенил-β-ацетилэтил, 163—165. М. Старосельская

9Л390. Способ получения нового производного триптамина. Allais André, Enezian Jiarair. Procédé de préparation d'un nouveau dérivé de la tryptamine. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1203195, 15.01.60.—Описан способ получения 6-диметиламинотриптамина (I), являющегося промежуточным продуктом синтеза физиологически активных в-в типа резерпина. К р-ру C_2H_5OK (из 20,8 *г* K) в 500 *мл* эфира прибавляют при охлаждении и перемешивании 78 *мл* этилоксалата, затем медленно добавляют р-р 80 *г* N,N-диметил-2-нитро-*n*-толуидина в 300 *мл* эфира, перемешивают в атмосфере N_2 65 час. при ~20°, осадок отделяют, тщательно промывают эфиром, сушат в вакууме над P_2O_5 и получают 129 *г* K-соли этилового эфира 4-диметиламино-2-нитрофенилпировиноградной к-ты (II). Р-р 129 *г* II в 600 *мл* спирта и 60 *мл* CH_3COOH нагревают до 60° и постепенно прибавляют к нагретой до 90° смеси 340 *г* железных опилок, 44 *мл* конц. HCl и 1 *л* воды, которую предварительно перемешивают до (pH 6). Реакционную массу кипятят 1 час с обрат-

ным холодильником, отгоняют 600—700 *мл* р-рителя, прибавляют 1 *кг* льда, осадок отделяют, промывают водой, прибавляют к нему 1,2 *л* диоксана, нагревают при перемешивании до 95°, фильтруют, осадок промывают 2—3 раза горячим диоксаном, диоксановые р-ры упаривают досуха, остаток кристаллизуют из 3 объемов диоксана и получают 2-этилкарбоксилат 6-диметиламиноиндола (III), выход 60%, т. пл. 145°. К р-ру 19,4 *г* K_2CO_3 в 400 *мл* воды прибавляют 40 *г* III, кипятят 2 часа, охлаждают на льду, прибавляют 20 *мл* лед. CH_3COOH, извлекают эфиром, экстракт упаривают и получают 28,5 *г* 6-диметиламиноиндолкарбоновой-2 к-ты (IV). 44 *г* IV и 220 *г* безводн. глицерина постепенно нагревают от 135 до 170°, выдерживают 10 мин. и отгоняют глицерин 2 часа при 165—170°. Выпадающие из дистиллята кристаллы отделяют, промывают, сушат над P_2O_5 и получают 30,7 *г* 6-диметиламиноиндола (V), т. пл. 106—107°. К смеси 30 *г* V и 112 *г* спирт. р-ра диметиламина (86 *мг/мл*) прибавляют 1,1 *г* NH_4Cl, охлаждают до 0°, прибавляют по каплям за 30 мин. 21,6 *г* 29,1%-ного формалина, перемешивают 3 часа при ~20°, прибавляют 100 *г* льда, CH_3COOH до pH 3,4, промывают C_6H_6 (2 × 50 *мл*), промывной C_6H_6 извлекают 20 *мл* 10%-ной CH_3COOH и 20 *мл* воды, объединенные кислые р-ры нагревают в вакууме до 40—50°, обесцвечивают животным углем, подщелачивают на льду конц. р-ром Na_2CO_3 до pH 13, перемешивают, оставляют на льду на ~16 час., осадок отделяют, промывают 100 *мл* воды, сушат над P_2O_5 и получают 15,1 *г* 6-диметиламинограмина (VI), т. пл. 125,5—126° (из толуола). Р-р 20 *г* VI в 240 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) прибавляют по каплям к охлажд. на льду смеси 25 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 240 *мл* ТГФ, перемешивают 3 часа при 0°, осадок отделяют, промывают 40 *мл* ТГФ, сушат в вакууме, растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют р-р 12 *г* KCN в 200 *мл* воды, перемешивают 3 часа при 70°, охлаждают до 0°, осадок отделяют, промывают водой, сушат над P_2O_5, растворяют в горячем ацетоне, р-р обесцвечивают животным углем, упаривают и получают с выходом 42% 6-диметиламиноиндолил-3-ацетонитрил (VII), т. пл. 198,5°. 6,5 *г* VII в 600 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH гидрируют 2 часа в присутствии 10 *г* скелетного Ni, осадок отделяют, промывают CH_3OH (2 × 20 *мл*), фильтрат обесцвечивают животным углем, упаривают в вакууме досуха, осадок растворяют в 50 *мл* CH_2Cl_2, к р-ру по каплям прибавляют на льду 10%-ный р-р CH_3COOH в CH_2Cl_2 до нейтр. р-ции, осадок отделяют, сушат над P_2O_5 и получают 7,45 *г* ацетата I, т. пл. 154—158°. Ацетат I обрабатывают разб. р-ром Na_2CO_3, извлекают CH_2Cl_2, р-р промывают водой, сушат Na_2SO_4, упаривают, к остатку прибавляют спирт. р-р пикриновой к-ты и получают пикрат I, т. пл. 215—216°. Получен также ацетат I, т. пл. 160° (из сп.).

С. Окунь

9Л391. Производное индола и пиперидина и способ его получения.—. Nouveau dérivé de l'indole et de la pipéridine et son procédé de préparation. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1216256, 25.04.60.—Соединение ф-лы (I), обладающее диуретич. активностью и применимое в виде основания или солей нетоксичных к-т, напр. хлоргидрата, цитрата, тартрата, метансульфоната или др., получают каталитич. гидрированием 3-пиколилиндола (II) в присутствии Pt-катализатора в органич. р-рителе при ~20° и нормальном давлении. 50 *г* хлоргидрата II растворяют в смеси 1150 *мл* CH_3OH и 115 *мл* воды и гидрируют 6 час. при 20° и нормальном давлении в присутствии Pt (из 10 *г* PtO_2). Катализатор отделяют, р-р упаривают в вакууме досуха, остаток (52 *г*) растворяют в 300 *мл* дистил. воды в присутствии 250 *мл* эфира, подщелачивают 20 *мл* NaOH (*d* 1,33), перемешивают, органич. слой отделяют, водн. р-р промывают эфиром, экстракты объединяют, сушат K_2CO_3, р-ритель отгоняют, остаток (40 *г*) растворяют в 120 *мл* кипящего этилацетата, охлаждают, фильтруют, осадок промывают этилацетатом (3 × 10 *мл*), сушат в вакууме и получают 24,5 *г* I, т. пл. 152—153°. Исходный хлоргидрат II, т. пл. 178—180°, получают действием спирт. р-ра HCl на р-р II в метилэтилкетоне.

И. Филянд

9Л392. Соли циннолиния. Taylor Edwin Percival, Rotter Michael David, Collier Henry Oswald Jackson, Austin William Charles. Improvements in or relating to cinnolinium salts. [Allen & Hanburys Ltd]. Англ. пат. 812994, 06.05.59.—Патентуется способ получения солей полиметилендициннолиния, применяемых в качестве противомикробных и противопаразитич. средств. 0,51 *г* 4-ацетамидоциннолина, 0,42 *г* гексаметилендийодида и 85 *мл* этилацетата кипятят 205 час., охлаждают, фильтруют, осадок перекристаллизовывают из $CH_3OH + C_2H_5OH$, 0,45 *г* полученного продукта и 5 *мл* конц. HCl нагревают 2 мин., оставляют на ~16 час., нагревают, подщелачивают NH_4OH, прибавляют воду, 7 *г* KJ, охлаждают и получают в осадке 1,6-гексаметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид), т. пл. 281—282° (разл.; из водн. сп.). Аналогично получают (приведены в-во и т. пл. в °C): 1,7-гептаметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид), 222—224 (разл., сп.), 1,8-октаметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид), 252 (разл., CH_3OH-сп.); 1,16-гексадекаметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид), 181—183 (разл., сп.); 1,20-эйкозан-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид) (I), 180 (разл., сп.-эф.); 1,4-тетраметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид) (II), 277—279 (разл., CH_3OH-сп.); 1,18-октадекаметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид) 164—166 (разл., сп.); 1,10-декаметилен-*бис*-(4-аминоциннолиниййодид), 164—166 (разл., сп.); 1,10-декаметилен (III), 209—210 (разл., сп.-эф.). I превращают в соответствующий хлорид, т. пл. 198—199° (разл., сп. эф.) прибавлением AgCl к р-ру в CH_3OH с последующим кипячением (4 часа), II — в соответствующий перхлорат, т. пл. 253—254° (разл.) прибавлением $NaClO_4$ к горячему р-ру, III — в нитрат, т. пл. 195—197° (разл., сп.) прибавлением $AgNO_3$ в CH_3OH к спирт. р-ру.

И. Берлин

9Л393. Меркурированные 1,6-диазобицикло-[4,4,0]-декандионы-7,10. Clarke Robert L., Gubitz Franklyn W. Mercurated 1,6-diazabicyclo [4,4,0] decane-7,10-diones. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2921068, 12.01.60.—Соединения общей ф-лы (I), (X = анион, R = = H или низший алифатич. радикал), обладающие диуретич. активностью, получают конденсацией 1,2,3,6-тетрагидропиридазина (II) с янтарным ангидридом (III) с последующей обработкой образующегося 1,6-диазобицикло-[4,4,0]-3-декендиона-7,10 (IV) соответствующей солью Hg и спиртом в присутствии следов окислителя (HNO_3). Через смесь 1946 *г* диэтилового эфира гидразодикарбоновой к-ты с 5 *л* C_6H_6 и 5 *л* воды при т-ре 10° пропускают Cl_2 до начала его выделения, бензольный р-р отделяют, промывают водой, разб. $NaHCO_3$, водой, сушат Na_2SO_4, обрабатывают бутадиеном, C_6H_6 отгоняют и получают 1629 *г* 1,2-дикарбэтокси-II (V), т. кип. 111—115°/0,3 *мм*. 228,3 *г* V прибавляют по каплям при перемешивании и слабом кипении к р-ру 252,5 *г* KOH в абс. спирте, кипятят 3 часа, выдерживают 48 час. при 20°, фильтруют, р-ритель отгоняют, к остатку добавляют 500 *мл* абс. эфира, фильтруют и после отгонки эфира получают 39,5 *г* II,

т. кип. 166—169°, $n^{25}D$ 1,5108. 10 *г* III добавляют при внешнем охлаждении к 8,4 *г* II, нагревают при 250—260° до прекращения кипения и получают 6,1 *г* IV, т. пл. 183,9—200,1° (из сп.). К р-ру 3,84 *г* IV в 75 *мл* горячего CH_3OH прибавляют р-р 7,37 *г* ацетата ртути в 75 *мл* горячего CH_3OH, содержащего 3 капли конц. HNO_3, кипятят 3 часа при перемешивании, охлаждают, осадок отфильтровывают и получают 7,3 *г* 3-ацетата меркур-4-метокси-1,6-диазобицикло-[4,4,0]-деканол-3-диона-7,10, т. пл. 192—195° (из сп.). В. Спиричев

9Л394. Получение замещенных 2-оксобензохинолизинов. Brossi Arnold, Schnider Otto, Walter Max. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Oxo-benzochinolizinen. [F. Hoffmann La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 335397, 14.02.59.—Патентуется способ получения соединений, обладающих гипотенсивным, седативным, аналгетич. и антипиретич. действием. 200 *г* 1-карбэтоксиметил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I), 35 *г* параформа и 150 *г* диметилового эфира монометилмалоновой к-ты кипятят 24 часа в 1 *л* CH_3OH, охлаждают и выделяют 2-(2,2'-дикарбометокси-*н*-пропил)-I (II), т. пл. 89—91° (водн. CH_3OH). 28 *г* Na растворяют в 500 *мл* CH_3OH, упаривают досуха, прибавляют 3500 *мл* толуола и 440 *г* II и перемешивают при нагревании, непрерывно отгоняя образующийся спирт. После отгонки спирта кипятят 2 часа, упаривают досуха, остаток растворяют в 6 *л* 3 н. HCl и нагревают 16 час. при 120°. После охлаждения подщелачивают NH_4OH, осадок перекристаллизовывают из водн. CH_3OH и получают 2-оксо-3-метил-9,10-диметокси-1,2,3,4,6,7-гексагидробенз [a] хинолизин, т. пл. 138—140°, хлоргидрат (ХГ) т. пл. 204—205°. Аналогично получены производные 2-оксо-9,10-диметокси-1,2,3,4,6,7-гексагидробенз[a]-хинолизина (приведены заместитель в положении 3, т. пл. в °С и т. пл. в °С солей): C_2H_5, 110—112, —; *изо*-C_3H_7, 129—124, бромгидрат (БГ) 222—223; аллил, 116—117, БГ, 204—205; *н*-C_4H_9, 112—114, ХГ, 188—189; $C_6H_5CH_2$, 139—141, ХГ, 165—167; *изо*-C_4H_9, 126—128, ХГ, 196—197; *н*-C_5H_{11}, 121—122, ХГ, 184—185; *н*-C_6H_{13}, 92—94, ХГ, 173—175; тетрагидрофурфурил, 194—195, БГ, 102—104. М. Старосельская

9Л395. Бензизотиазолоны. Morley John Selwyn. Benzisothiazolones. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 848130, 14.09.60.—Конденсацией хлорангидрида *о*-хлортиолбензойной к-ты (I) соответствующими аминами, или циклизацией *о*-галоидтиолбензамидов ф-лы *о*-XSC_6H_4CONHR, синтезированы 2-(R-фенил)-бензизотиазолоны (II) и 2-R-бензизотиазолоны (III), обладающие бактерицидной и противогрибковой активностью. В энергично перемешиваемую суспензию 100 *г* 2,2'-дитио-*бис*-бензоилхлорида (IV) в 0,5 *л* CCl_4 пропускают Cl_2 при 15—20° до растворения IV, перемешивают 15 мин. при 20—25°, вытесняют Cl_2 током N_2, отгоняют CCl_4 и получают I, т. пл. 67—68°. К р-ру 140 *г* *n*-хлоранилина в 0,5 *л* пиридина приливают (30 мин., 25—30°) 207 *г* I в 0,5 *л* CCl_4, перемешивают 15 мин., нагревают 10 мин. при 75—80°, выливают на смесь льда и 3 н. HCl и отделяют II (R = *n*-Cl), т. пл. 123—124° (из CH_3OH). Аналогично синтезируют II (указаны R и т. пл. в °С): 2-Cl; 135—136, 3-Cl, 133—135; 4-Br, 133—135, 3,4-Cl_2, 185—186; 2,5-Cl_2, 163—164; 4-CH_3O, 145—146; 2-CH_3O, 135—136; 3-CH_3O, 116—118; 4-C_2H_5O, 136—137; 4-*н*-C_4H_9O, 90—91; 2,5-$(CH_3O)_2$, 173—174; 4-*н*-C_4H_9, 60—61; 4-*н*-$C_{12}H_{25}$, 85—86; 2,4-$(CH_3)_2$, 138—139; 2,5-$(CH_3)_2$, 117—118; 2,6-$(CH_3)_2$; 147—148; 3,4-$(CH_3)_2$, 161—162; 2,6-$(C_2H_5)_2$, 118—119; 4-CH_3CONH, 249—250; 4-NH_2, 230—231; 4-$(CH_3)_2N$, 188—189; и III *трет*-C_4H_9, —, (т. кип. 142°/0,5 *мм*); $C_{12}H_{25}$, —; $C_{16}H_{33}$, —; $C_{17}H_{35}$, —; $C_{18}H_{37}$, 51—52; 4-$ClC_6H_4CH_2$ (IIIa), 97—98; 2-$ClC_6H_4CH_2$, 107—108; 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 163—164; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2CH_2$, 175—176; α-C_5H_4N, 195—196; 5-бромпиридил-2, 232—233; γ-C_5H_4N, 182—183; пиримидил-2, 236—237; 4,6-диметилпиримидил-2, 252—253. К р-ру 61 *г* IV в 2 *л* $CHCl_3$ приливают (15 мин., 20—25°) 100 *г* *n*-хлорбензиламина в 150 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 1 час., продукт обрабатывают 1 *л* кипящей воды и отделяют N,N'-*бис*-*n*-хлорбензил-2,2'-дитио-*бис*-бензамид (V), т. пл. 234—235°, который бромируют р-ром Br_2 в CCl_4 при 23—25° в *о*-бромтиол-N-*n*-хлорбензилбензамид (VI). 713 *г* VI растворяют в 1750 *мл* горячей CH_3COOH, р-р выливают на лед, подщелачивают 32%-ным NaOH при т-ре < 10° и отделяют IIIa, который получают также кипячением V с 5%-ным р-ром NaOH. Для фармацевтич. применения смешивают 1 *г* IIIa, 66,5 *г* арахисового масла, 11 *г* ланолина, 17 *г* мягкого парафина и 5,5 *г* твердого парафина или 1 *г* IIIa и 99 *г* *изо*-C_3H_7OH, или 5 *г* IIIa, 70 *г* борной к-ты и 25 *г* крахмала и т. д. Э. Бамдас

9Л396. Способ получения *l*, L-фолиновой кислоты. Морита Кацура. [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1981, 9.04.59.—Для получения *l*, L-фолиновой к-ты (I) каталитически восстанавливают фолиевую к-ту в муравьинокислой среде, нейтрализуют щелочью, выделяют щел. или щел.-зем. соль ангидрофолиновой к-ты ф-лы (II, М — щел. или щел.-зем. металл), которую для превращения в I нагревают со щелочью при pH 9—14. 20 ч. 90%-ной фолиевой к-ты, 300 ч. 95%-ной HCOOH и 2 ч. аскорбиновой к-ты нагревают 1 час при 50°, прибавляют PtO_2 (из 1 ч. $PtCl_2$), каталитически восстанавливают с поглощением 2 молекул H_2, катализатор отфильтровывают, фильтрат

II

оставляют стоять 2 дня в атмосфере N_2 и нейтрализуют 600 ч. $NaHCO_3$ в 1500 ч. воды. Осадок Na-соли II отфильтровывают, растворяют в 1000 ч. воды при pH 9, отфильтровывают немного примесей, фильтрат подщелачивают до pH 13, нагревают в течение 1 часа на водяной бане, охлаждают, прибавляют 50 ч. Al_2O_3, фильтруют, фильтрат подкисляют CH_3COOH до pH 4, прибавляют 50 ч. активированного угля, перемешивают 15 мин., фильтруют, осадок промывают водой, извлекают 2 раза по 400 ч. кипящей смеси спирта, воды и конц. NH_4OH (в соотношении 4 : 3 : 1), экстракт упаривают в вакууме до ~80 ч., прибавляют 10 ч. $BaCl_2$ в 10 ч. горячей воды, устанавливают на pH 13, отфильтровывают немного осадка, фильтрат устанавливают на pH 7,5, понемногу прибавляют двойное кол-во спирта и отфильтровывают 14 ч. Ва-соли I. С. Петрова

9Л397. Способ получения производного тетразолохиназолина. Кано Хидэо, Макицуно Токуо [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5577, 29.06.59.—Активный при лечении злокачественных опу-

I

холей 5-метил-7,8,9,10-тетрагидротетразоло-[1,5-c]-хиназолин ф-лы (I) получают обработкой HNO_2 или ее производными 2-метил-4-гидразино-5,6,7,8-тетрагидрохиназолина (II). 0,5 *г* II растворяют в 15 *мл* 2 н. CH_3COOH, при 0° приливают по каплям 2 *г* 10%-ного $NaNO_2$, оставляют стоять, осадок отделяют, кристаллизуют из 50%-ного спирта и получают 0,4 *г* I, т. пл. 136—137°. С. Петрова

9Л398. Способ получения новых производных феназина. Barry Vincent Christopher, Belton James Gabriel, Conalty Michael Laurence, Twomey Dermot, Hodel Ernst. Verfahren zur Herstellung von neuen Phenazinderivaten. [J. R. Geigy Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 344061, 15.03.60.—Обладающие

туберкулостатич. действием соединения общей ф-лы (I) (R — фенил или замещ. фенил, R′ и R″ — низшие алкилы или CHR′R″— циклоалкил или замещ. циклоалкил) получены р-цией диамина ф-лы o-$NH_2C_6H_4NHR$ (II) с n-бензохиноном (III) в присутствии кетона ф-лы R′COR″, каталитич. восстановлением образовавшегося 1-R-5-R-2-R′-2R″ - дигидроимидазол-[4,5b] - феназина (IV) и последующим окислением продукта р-ции O_2 воздуха. К р-ру 87,2 г II (R = n-ClC_6H_4) (IIa) в смеси 440 мл 1 н. HCl, 260 мл воды и 660 г ацетона прибавляют за 10 мин. при 50° и перемешивании р-р 88 г III в 2,8 л кипящей воды, перемешивают 10 мин., прибавляют за 15 мин. при 50° 350 г 20%-ного NaOH, перемешивают 2 часа, осадок отделяют, промывают, сушат, извлекают C_6H_6, р-р обесцвечивают активированным углем, концентрируют, прибавляют петр. эфир, осадок отделяют, сушат, кристаллизуют дважды из лигроина и получают IV (R′ = R″ = CH_3) (**IVa**), т. пл. 243—245°. 28,3 г **IVa**, 2,8 кг спирта и 0,6 г PtO_2 встряхивают в атмосфере H_2 при ~20° до поглощения 2,2—2,4 молей H_2, оставляют на 12 час. в атмосфере H_2, отделяют от катализатора, р-р оставляют на 6 час. при 20°, продувая через него в течение короткого времени воздух, охлаждают 12 час. смесью лед.-NaCl, осадок отделяют, сушат и получают I (R = n-ClC_6H_4, R′ = = R″ = CH_3), т. пл. 211—213°. В сходных условиях получены IV и из них I [приведены R, R′, R″ (или CH-R′R″), т. пл. в °С, IV и I]: C_6H_5, CH_3, CH_3, 230—232, 198—199; C_6H_5, C_6H_5, CH_3, 223—225, —; C_6H_5, циклогексил, 292—294, 160—162; C_6H_5, C_2H_5, C_2H_5, 216—218, 167—168; C_6H_5, CH_3, $CH_2CH(CH_3)CH_3$, 182—183; 164; n-$CH_3C_6H_4$, CH_3, CH_3, 211—213, 202—204; C_6H_5, CH_3, C_2H_5, 173—176, 174; n-ClC_6H_4, циклогексил, 299—301; 248—250; n-$CH_3CH(CH_3)OC_6H_4$, циклогексил, 289—291, 200; o-$CH_3OC_6H_4$, циклогексил, —, 194—196; C_6H_5, n-метилциклогексил, —, 175—177; n-ClC_6H_4, n-метилциклогексил, —, 237—239; C_6H_5, $м$-диметилциклогексил, —, 202—204; n-ClC_6H_4, $м$-диметилциклогексил —, 218—220; C_6H_5, циклогептил, —, 191—192, n-ClC_6H_4, циклогептил, —, 234.

М. Брауде

9Л399. Получение производных фентиазина, содержащих в положении 10 четвертичную аммониевую группу.—. Nouveaux dérivés de la phénothiazine présentant en position 10 une chaine à ammonium quaternaire et leur préparation. [Soc. dès Usines Chimiques Rhone — Poulenc]. Франц. пат. 1225606, 1.07.60.—Конденсацией N-диалкиламиноалкилфентиазинов с $ClCH_2CH_2$-$N(C_2H_5)_2$ (I) и аналогичными соединениями получены четвертичные основания, обладающие ганглиоблокирующей и спазмолитич. активностью. 90 г 10-(диметиламиноэтил)-фентиазина, 45 г I и 0,3 л абс. спирта кипятят 22 часа, р-р упаривают в вакууме и получают 38,5 г хлористого R-(2-диэтиламиноэтил)-диметиламмония [R-2-(фентиазинил-10)-этил], т. пл. 108—113° (разл.). Аналогично синтезируют хлористые [2-(3-хлорфентиазинил-10)-этил]-(2-диэтиламиноэтил)- и R-(2-пиперидиноэтил)-диметиламмоний, т. пл. 117—120° (разл.) и 211—212° (разл.) и хлористый R-(2-диэтиламиноэтил)-диэтиламмоний, т. пл. 168—180° (разл.). Кипячением 2 часа тозилата 10-(2-оксиэтил)-фентиазина и 1,4-диметилпиперазина в CH_3CN получают n-толуолсульфат R-1,4-диметилпиперазиния, т. пл. 218° (разл.).

Э. Бамдас

9Л400. Получение кристаллического 3-хлор-10-(3′-диметиламинопропил)-фентиазина. Gelegonya Géza, Csepreghy György, Láng Tibor, Toldy Lajos. Eljárás kristályos 3-klór-10-(3′-dimetilaminopropil)-fenotiazin előállítására. [Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár, Gyógyszeripari kutató Intézet]. Венг. пат 145630, 30.11.59.—140 г $м$-хлордифениламина, 44,7 г тонкоизмельченной S, 0,5 г J_2 и 400 мл C_6H_5Cl кипятят до прекращения выделения H_2S; осадок отделяют, промывают 50%-ным спиртом, содержащим 1% $K_2S_2O_5$, сушат в вакууме и получают 80—88 г 3-хлорфентиазина (I) с т. пл. 195—198°. 100 г I растворяют в 400 мл ксилола, кипятят с 20 г 80%-ного $NaNH_2$ и прибавляют по каплям (1—2 часа) р-р 60 г γ-диметиламинопропилхлорида в 60 мл ксилола, кипятят 1 час, осадок отделяют, экстрагируют 1%-ным р-ром $NaHSO_3$ (3 × × 200 мл), фильтрат экстрагируют р-ром винной к-ты (100 г в 400 мл), объединенные экстракты подщелачивают NH_4OH, осадок экстрагируют петр. эфиром (2 × × 250 мл), р-ритель отгоняют в вакууме и получают 75—86 г 3-хлор-10-(3′-диметиламинопропил)-фентиазина, т. кип. 215—230°/0,1—0,5 мм, т. пл. 52—60°, хлоргидрат, т. пл. 195—197°.

С. Розенфельд

9Л401. Новые производные фентиазина, содержащие в положении 10 пиперазиновую боковую цепь, и способ их получения.—. Nouveaux dérivés de la phénothiazine comportant en position 10 une chaîne pipérazinique et leurs procédés de préparation. [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1203542, 19.01.60; 1203590, 20.01.60.—Пат. 1203542. Патентуются производные фентиазина (I) (R^1 = H, галоид, CN, CH_3S, $CH_3SO_2(CH_3)_2NSO_2$, низший алкил, низшая алкоксигруппа или низший ацильный остаток, R^2 = H или CH_3, X = $SO_2NR^3R^4$, R^3 и R^4 — одинаковые или разные H или алкил) их четвертичные аммониевые соединения, соли с к-тами и способ получения I по схемам [символы, R, $N(C_4H_8)N$ и Y означают соответственно одновалентный остаток замещ. в положении 3 фентиазина, двухвалентный остаток пиперазина и галоид или аналогичный подвижный радикал]: а) RH + R^3R^4N-$SO_2N(C_4H_8)NCH_2CH(R^2)CH_2Y$; б) $RCH_2CH(R^2)CH_2Y$ + + $HN(C_4H_8)NSO_2NR^3R^4$. Радикал $R^3R^4NSO_2$ может быть введен также в заключительной стадии синтеза по схеме: I (X = H) + $R^3R^4NSO_2Cl$. К р-ру 9 г 3-хлор-10-(γ-пиперазинопропил)-фентиазина (II) в 15 мл C_6H_6 прибавляют 2,1 г безводн. пиридина и р-р 3,8 г $(CH_3)_2N$-SO_2Cl (III) в 10 мл C_6H_6, оставляют на ночь, нагревают 30 мин. на водяной бане, охлаждают, обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, высушивают Na_2SO_4 и упаривают в вакууме; получают I (R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = R^4 = = CH_3), выход 10 г, из которого при обработке спирт. р-ром HCl (газ) получают хлоргидрат, т. пл. 210—212°. К р-ру 17 г 3-циан-10-(γ-пиперазинопропил)-фентиазина (IV) в 100 мл толуола прибавляют 4,2 г безводн. пиридина и 7,6 г III, нагревают 1,5 часа на водяной бане, извлекают 1 н. HCl, кислый р-р обрабатывают $NaHCO_3$, извлекают $CHCl_3$, вытяжку высушивают K_2CO_3 и упаривают в вакууме; получают I (R^1 = CN, R^2 = H, R^3 = R^4 = CH_3), выход 22 г, т. пл. 114° (из сп.). Препараты обладают седативным действием.

Пат. 1203590. Патентуются производные фенотиазина (V), где R^1, кроме указанных выше значений, представляет собой CF_3 или низшую карбалкоксигруппу, R^2 = H или CH_3, X = $COOR^3$, R^3 — низший алкил, их четвертичные соединения и соли с к-тами. Кроме указанных выше способов, V получают также циклизацией производных дифенилсульфида (VI), где Y — галоид. К р-ру 17,5 г IV и 6,1 г триэтиламина (VII) в 110 мл безводн. толуола прибавляют за 25 мин. при 15—20° р-р 5,7 г $ClCOOCH_3$ в 5 мл безводн. толуола,

оставляют на 48 час., извлекают 15 *мл* 4 н. HCl и 50 *мл* воды, кислый р-р промывают 30 *мл* этилацетата, подщелачивают 20 *мл* р-ра NaOH (уд. в. 1,33), извлекают 100 *мл* и 50 *мл* этилацетата, вытяжку высушивают безводн. K_2CO_3, упаривают при 100°/15 *мм* (т-ра бани), остаток (19,5 *г*) растворяют в 250 *мл* C_6H_6 и хроматографируют на 300 *г* Al_2O_3, применяя для последовательного вымывания C_6H_6 и его смесь с этилацетатом (4 : 1); получают **V** (R^1 = CN, R^2 = H, R^3 = CH_3), выход 12,1 *г*, т. пл. 107—110° (из этилацетата). Аналогично из 17,5 *г* **IV**, 6,1 *г* **VIII** и 6,5 *г* $ClCOOC_2H_5$ **(VIII)** (в 110 *мл* толуола выдержка 2 часа, вымывание C_6H_6 и его смесями с этилацетатом 9 : 1 и 4 : 1) получают **V** (R^1 = CN, R^2 = H, R^3 = C_2H_5), выход 14,8 *г*, т. пл. 83—85° (из диизопропилового эфира). К смеси 13,3 *г* **II** и 2,8 *г* безводн. пиридина прибавляют при 30° 3,7 *г* **VIII**, оставляют на 15 час., обрабатывают 30 *мл* воды и 35 *мл* 1 н. NaOH, извлекают 100 *мл* эфира, вытяжку промывают водой (30 *мл* × 4), высушивают Na_2SO_4, упаривают при 15 *мм*, остаток (15,7 *г*) растворяют в 0,2 *л* циклогексана и хроматографируют на 250 *г* Al_2O_3, применяя для последовательного вымывания циклогексан, его смеси с возрастающим кол-вом C_6H_6 и чистый C_6H_6; получают **V** (R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = C_2H_5), выход 7,1 *г*, т. пл. 100° (из сп., по Кофлеру). Препараты обладают седативным, обезболивающим и противорвотным действием. А. Травин

9Л402. Получение замещенных морфинанов. Grüssner André, Hellerbach Joseph, Schnider Otto. Verfahren zur Herstellung substituierter Morphinane. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 341167, 14.11.59.—Соединения общей ф-лы (**Iа—н**) (R = **а**, 3,4-диметоксифенилэтил; **б**, *п*-метоксифенилэтил; **в**, Δ^1-циклогексенилэтил; **г**, ω-фенилбутил; **д**, β-фенилбутил; **е**, 3,4,5-триметоксифенилэтил; **ж**, фенилэтил; **з**, *м*-метоксифенилэтил; **и**, циклогексилэтил; **к**, *п*-метилфенилэтил; **л**, 3,4-метилендиоксифенилэтил; **м**, 2-метил-4-метоксифенилэтил; **н**, ω-фенилпропил) и их соли, действующие на ц. н. с. и применяемые, напр., против кашля (оптически активные *l*-изомеры обладают, кроме того, аналгетич. действием), получают ацилированием рацемич. или оптически активного 3-оксиморфинана (**II**) эфирами или хлорангидридами соответствующих к-т с последующим восстановлением образующихся амидов $LiAlH_4$. **I** могут быть алкилированы или ацилированы по 3-оксигруппе с образованием соответствующих простых или сложных эфиров. 243 *г* (—)-**II** растворяют при нагревании (100°) в 1700 *мл* диметилформамида, прибавляют 138 *г* сухого тонкоизмельченного K_2CO_3 и в течение 30 мин. прибавляют по каплям 215 *г* хлорангидрида гомовератровой к-ты. После 2 час. нагревания при 100—120° охлаждают, фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток переносят в смесь C_6H_6-бутанол (1 : 1), промывают 5%-ной HCl, 5%-ным $NaHCO_3$ и водой и р-ритель отгоняют. 421 *г* полученного смолообразного амида растворяют в 1000 *мл* диоксана и при перемешивании прибавляют по каплям к р-ру 40 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* диоксана и 1500 *мл* эфира. После 2 час. выдержки охлажд. р-р смешивают с 80 *мл* воды, отгоняют р-рители, остаток экстрагируют смесью C_6H_6-бутанол (1 : 1). После отгонки р-рителя получают 400 *г* (—)-**Iа**, т. пл. 192—194° (водн. сп.), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 238—240°, $[\alpha]^{20}D$ —68,1° (*с* 1; CH_3OH). Аналогично получены (приведены в-во, т. пл. в °С и т. пл. в °С солей): (—)-**Iб**, 154—156, ХГ, 187—190, тартрат (Т), 145—146; (—)-**Iв**, 209—211, ХГ, 263—265; (—)-**Iг**, 144—146, Т, 179—180; (—)-**Iд**, —, Т, 140—143, (—)-**Iе**, 181—183, ХГ, 240—242; рацемич. **Iж**, 218—220, бромгидрат (БГ), 260—262, —; (—)-**Iз**, 189—190, ХГ, 168—170; (—)-**Iи**, 195—196, ХГ, 235—236; (—)-**Iк**, 173—174, ХГ, 284—290 (разл.); (—)-**Iл**, 176—178, ХГ, 290—292; (—)-**Iм**, —, ХГ, 249—251; (—)-**Iн**, 140—142, БГ, 132; (+)-**Iж**, —, БГ, 284—285; (—)-**Iж**, 243—245, —. Обработкой (—)-**Iж** гидроокисью триметилфениламмония получают (—)-3-метокси-N-фенилэтилморфинан, т. кип. 179°/0,006 *мм* дигидрат Т, т. пл. 104—105° (водн. изопропанол), $[\alpha]^{20}D$ —37,4° (в CH_3OH). Аналогично получают (+)-изомер, Т, т. пл. 119—122°, $[\alpha]^{20}D$ +62,66° (в сп.). Обработкой (—)-**Iж** $(CH_3CO)_2O$ получают (—)-3-ацетокси-N-фенилэтилморфинан, т. кип. 174°/0,001 *мм* полугидрат, ХГ, т. пл. 186—187° (спирт-эф.); $[\alpha]^{20}D$ —55,2° (в CH_3OH). В. Спиричев

9Л403. Получение производных *цис*-8,10-дифениллобелидиона (лобеланина). Hebký Jaromír, Kejha Jiří. Způsob přípravy nových odvozenin *cis*-8,10-difenyllobelidionu. Чехосл. пат. 91116, 15.07.59.—Соединения общей ф-лы (I) (R — фенил, который может содержать алкил или алкоксигруппу с 1—5 атомами С), обладающие сильным физиологич. действием и применяемые в терапии, получают конденсацией соответственно замещенной бензилуксусной к-ты с глутаровым диальдегидом и метиламином при pH 3—7 и 15—35°. 42 *г* этилового эфира 3,4,5-триметоксибензилуксусной к-ты (II к-та) в р-ре 12,4 *г* NaOH в 420 *мл* воды перемешивают 4 часа и оставляют на ~16 час. (р-р А). 31,75 *г* лимонной к-ты растворяют в 75 *мл* воды (р-р Б). 12,1 *г* NaOH растворяют в 30 *мл* воды (р-р В). 6,5 *г* диоксима глутарового диальдегида растворяют в 35 *мл* 10%-ной HCl, охлажд. до 0° и при охлаждении до —10° и перемешивании добавляют в течение 1 часа р-р 7 *г* $NaNO_2$ в 8,6 *мл* воды. Полученный р-р нейтрализуют 1,5 *г* свежепереосажденного $CaCO_3$ и фильтруют (р-р Г). 3,55 *г* хлоргидрата метиламина растворяют в 15 *мл* воды (р-р Д). Р-р А нейтрализуют 10%-ной HCl. Все р-ры выдерживают в термостате при 25° и смешивают. К смеси добавляют 9 *мл* конц. HCl, разбавляют до 1 *л* теплой водой (25°) и оставляют на 1 час (на прямом солнечном свету) при 25°. Через 4 часа подкисляют конц. HCl до pH 4, оставляют на ~16 час., добавляют 5 *мл* конц. HCl, оставляют на 24 часа, охлаждают до 0°, подщелачивают NH_4OH, взбалтывают с C_6H_6 (2 × 300 *мл*). Бензольный р-р экстрагируют 200 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 10), кислый р-р подщелачивают NH_4OH и основание экстрагируют эфиром (200 *мл*). Из эфирного р-ра выделяют **I**, [R — 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$], т. пл. 138°. З. Смелый

9Л404. Способ получения О-деметилдемеколцина. Muller Georges, Bellet Paul. O-déméthyl-démécolcine et son procédé de préparation. [UCLAF]. Франц. пат. 1222404, 9.06.60.—О-деметилдемеколцин (О-деметил-N-дезацетил-N-метилколхицин) (I), применяемый в медицине, получают экстракцией из растений вида *Colchicum*. 150 *кг* измельченных семян безвременника обезжиривают обработкой 500 *л* петр. эфира, настаивают на холоду в 700 *мл* 70%-ного спирта, спирт отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$ (5 × 35 *л*), экстракты перемешивают с 30 *л* 1 н. HCl, кислый р-р нейтрализуют насыщ. р-ром $NaHCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$ (4 × 2 *л*), экстракт промывают на холоду (250 *мл*) 0,1 н. NaOH и 500 *мл* воды, водн. р-ры подкисляют HCl, нейтрализуют $NaHCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$ (5 × 200 *мл*), экстракт сушат $MgSO_4$, выпаривают в вакууме и получают 5,9 *г* остатка, который растирают с CH_3OH и получают 2,8 *г* кристаллич. **I**, т. пл. 131°, $[\alpha]^{20}D$ —109 ± 5° (*с* 1; хлф.). 400 *мг* **I** обрабатывают 16 час. при 20° 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 8 *мл* пиридина, выливают в воду, экстраги-

руют $CHCl_3$, экстракт промывают 1 н. HCl, 1 н. $NaOH$ и водой, сушат $MgSO_4$, выпаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этилацетата и получают 400 *мг* диацетата **I**, т. пл. 223°, $[\alpha]^{20}_D$ $-229 \pm 5°$ (*c* 0,5; хлф.). 580 *мг* I нагревают 2 часа в 52 *мл* воды, содержащей 6 *мл* HCl, нейтрализуют насыщ. р-ром $NaHCO_3$, экстрагируют смесью $CHCl_3 + CH_3OH$ (2 : 1), экстракт промывают 20 *мл* воды, сушат $MgSO_4$, выпаривают в вакууме, остаток обрабатывают на холоду 2 *мл* C_6H_5COCl в присутствии 2 *мл* пиридина, прибавляют 30 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают 1 н. HCl, 1 н. $NaOH$ и водой, сушат $MgSO_4$, выпаривают, остаток перекристаллизовывают из этилацетата и получают 260 *мг* трибензоил-O-деметил-N-дезацетил-N-метилколхицеина, т. пл. 231—232°, $[\alpha]^{20}_D$ $-272 \pm 5°$ (*c* 0,5; хлф.). 50 *мг* I растворяют в 5 *мл* смеси $CH_3OH + CHCl_3$ (1 : 4), обрабатывают 15 *мл* толуольного 5%-ного р-ра CH_2N_2, оставляют на 16 час. при ~20°, избыток CH_2N_2 разлагают несколькими каплями CH_3COOH, промывают 5 *мл* 1 н. $NaOH$, органич. слой промывают водой, сушат $MgSO_4$, выпаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из этилацетата и получают 30 *мг* N-дезацетил-N-метилколхицина (**II**), т. пл. 183—185°. 6 *мг* II растворяют в 0,5 *мл* пиридина, прибавляют 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на ~16 час. при 16°, выливают в 5 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают HCl, $NaHCO_3$ и водой, сушат $MgSO_4$, осаждают этилацетатом, осадок промывают этилацетатом и получают 1,5 *мг* N-метилколхицина, т. пл. 225°. И. Алферова

9Л405. **Получение изомеров рацемических дигидролизергиновых кислот и их гомологов.** Stoll Arthur, Rutschmann Jürg. Verfahren zur Darstellung der isomeren racemischen Dihydrolysergsäuren und ihrer Homologen. [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 324192, 31.10.57.—Патентуется способ получения соединений, являющихся полупродуктами синтеза терапевтич. средств, преимущественно обладающих окситоцич. действием. 500 *мг* метилового эфира DL-дигидронорлизергиновой к-ты в 25 *мл* абс. CH_3OH, сконденсированном при охлаждении в автоклаве, и CH_2O, полученным нагреванием 5 *г* параформа при 180—190° в атмосфере N_2, гидрируют 15 час. при 20° и атмосферном давлении в присутствии скелетного Ni. После отделения катализатора р-р упаривают досуха в вакууме, остаток нагревают с $CHCl_3$ и 10%-ной винной к-той, к водн. слою прибавляют Na_2CO_3, взбалтывают с $CHCl_3$ и получают метиловый эфир DL-дигидролизергиновой к-ты, т. пл. 148—150°. М. Старосельская

9Л406. **Получение эфиров замещенных нортропинов.** Stoll Arthur, Jucker Ernst, Lindenmann Adolf J. Verfahren zur Herstellung von substituierten Nortropinäthern. [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 334838, 31.01.59.—Раствор 3,5 *г* 6-метокситропина в 5 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа с дифенилдиазометаном, полученным из 7,9 *г* гидразона бензофенона и 8,8 *г* желтой окиси Hg, охлаждают, прибавляют 45 *мл* C_6H_6, 45 *мл* 2 н. HCl и 600 *мл* воды, бензольный слой отделяют, водн. слой промывают 60 *мл* C_6H_6 и 120 *мл* эфира, подщелачивают 30%-ным $NaOH$ при сильном охлаждении, экстрагируют 500 *мл* C_6H_6, объединенные бензольные экстракты сушат K_2CO_3, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 200 *мл* эфира, пропускают сухой HBr (газ) и получают бромгидрат бензгидрилового эфира 6-метокситропина, т. пл. 230—231°. Получены также бромгидраты бензгидриловых эфиров (приведены в-во и т. пл. в °C): 6-метокси-ψ-тропин, 178—179, 6-этокситропин, 185—187; N-этилнортропин, 226—228; N-этил-ψ-тропин, 222—223; N-пропилнортропин, 186—187; N-пропил-ψ-нортропин; 190—191; N-бутилнотропин, 194—195. М. Старосельская

9Л407. **Получение эфиров низших кислот и 8-углеводородзамещенных-3-фенилнортропинов.** Wetterau William F. Certain 8-hydrocarbon-3-phenylnortropine lower-alkanoate esters and their synthesis. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2921938, 19.01.60.—Соединения общей ф-лы (I) (R — углеводородный радикал с 1—10 атомами C, R′ — ацил с 2—4 атомами C),

```
CH₂ — CH — CH₂  C₆H₅
 |      |     |  /
 |     NR     C <          I
 |      |     |  \
CH₂ — CH — CH₂   OR'
```

обладающие аналгетич. действием, получены из соответствующих 8-R-нортропинонов (II) последовательным действием C_6H_5Li и ангидрида органич. к-ты. II получают конденсацией диальдегида янтарной к-ты (III) с соответствующим монозамещ. амином и диэфиром ацетондикарбоновой-1,3 к-ты (IV к-та). К суспензии 492 *г* 2,5-диэтокситетрагидрофурана в 2 *л* воды, добавляют 1 *мл* конц. HCl, перемешивают 75 мин. при 20°, прибавляют р-р 400 *г* 3-фенилпропиламина в 500 *мл* воды, 250 *мл* конц. HCl и 508 *г* диметилового эфира **IV**. После 7 час. перемешивания оставляют на 12 час. при 20°, подкисляют 3 *л* конц. HCl и медленно нагревают до кипения (6 час.). По окончании выделения CO_2 р-р охлаждают, фильтруют с углем, подщелачивают KOH, экстрагируют CH_2Cl_2, экстракт промывают 3 раза водой, сушат Na_2SO_4, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 1 *л* *изо*-C_3H_7OH, подкисляют HCl (к-той), отгоняют р-ритель, остаток перекристаллизовывают из ацетона и смеси спирт-эфир и получают 382 *г* (46%) 8-(фенилпропил)-нортропинона (**V**), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 177—179° (разл.). ХГ V растворяют в воде, подщелачивают 35%-ным $NaOH$, экстрагируют C_6H_6 и получают 314 *г* (44%) V, т. кип. 142—145°/0,05 *мм*. 1,7 *г* мелконарезанного Li суспендируют в 195 *мл* сухого эфира и при кипячении в течение 15 мин. прибавляют 13,5 *мл* C_6H_5Br в 10 *мл* эфира, затем при 20° в течение 25 мин. прибавляют 28 *г* V в 180 *мл* сухого C_6H_6, кипятят 1 час, охлаждают, добавляют в течение 10 мин. при 20° и перемешивании 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 30 *мл* сухого C_6H_6, перемешивают 30 мин., охлаждают льдом, добавляют 150 *мл* воды и 15%-ного $NaOH$ до сильнощел. р-ции, органич. слой отделяют, промывают водой, сушат, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в эфире, экстрагируют разб. CH_3COOH, экстракт подщелачивают разб. Na_2CO_3, выпавшее масло экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH, подкисляют 28%-ной HCl в *изо*-C_3H_7OH, охлаждают льдом и получают 1,9 *г* (4,15%) ХГ I ($R = C_6H_5CHCH_2CH_2$, $R' = CH_3CO$), т. пл. 180,4—181,2° (из сп.-эф.). Описано также получение ХГ I ($R = H$, $R' = CH_3CO$), выход 8,8%, т. пл. 169,8—170,6°. В. Спиричев

9Л408. **Четвертичные соли карбамидометилтропина.** Shapiro Seymour L., Freedman Louis, Soloway Harold. Carbamidomethyl quaternary salts of tropine. [U. S. Vitamin & Pharmaceutical Corp.]. Пат. США 2921075, 12.01.60.—Обладающие гипотенсивным действием соли тропина (I) с соединением ф-лы $RR'NCOCH_2X$ (II, III соль) (R — алкил, циклоалкил, фенил, замещ. фенил или аралкил, R′ — низший алкил или H, или NRR′ — гетероциклич. радикал, X = Cl или Br) получены взаимодействием I и II в среде органич. р-рителя. Р-р 18,2 *г* (1,4-эндометилен)-циклогексил-2-метиламина в 100 *мл* ацетонитрила охлаждают до −10°, прибавляют при перемешивании и охлаждении р-р 15,1 *г* $BrCH_2COBr$ в 25 *мл* ацетонитрила, выдерживают 3 часа при 20°, фильтруют, упаривают в вакууме и получают II (R = 1,4-эндометиленциклогексилметил-2 (A), R′ = H, X = Br), т. кип. 104—130°/0,04 *мм*. Р-р 4,2 *г* I и 5,6 *г* α-хлорацетамида в 60 *мл* ацетонитрила выдерживают ~120 час. при 20°, осадок отделяют, кристаллизуют из спирта и получают 3,9 *г* III (R = R′ = H, X = Cl), т. пл. 258—260°. Указанными способами

получены II, а из них III (приведены R, R′ или NRR′, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм* II, т. пл. в °С III): CH_3, CH_3, Br, 94—96/3,5, 242—243; пироллидил, Br, 138—140/5, 241; *н*-C_5H_{11}, H, Cl, 100—102/2,7, 183—184; $C_6H_5CH_2$, H, Cl, 93—95, 196—197; $C_6H_5CH_2$, CH_3, Cl, 104/0,06, 103—104; $C_6H_5CH_2$, *изо*-C_3H_7, Br, 124—136/0,2, 169—172; C_6H_5-$CHCH_3$, H, Br, 82—83, 198—199; C_6H_5, H, Cl, 133—134, 175—178; *п*-ClC_6H_4, H, Cl, 164—166, 247—248; A. H. Br, 104—130/0,04, 246—248. М. Брауде

9Л409. **Способ получения замещенных N-(γ-пиколил)-амидов троповой кислоты.** Rey-Bellet Gerald, Spiegelberg Hans. Verfahren zur Herstellung von substituierten Tropasäure-N-(γ-picolyl)-amiden. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 326362, 31.01.58.—Патентуется способ получения соединений, замещ. в положениях 3 и 4 алкильными радикалами, обладающих спазмолитич. действием. К 82 *г* хлоргидрата γ-(хлорметил)-пиридина (I) в 80 *г* воды прибавляют по каплям при перемешивании и 5—10° 180 *г* *изо*-$C_3H_7NH_2$ и 50 *г* воды, перемешивают 1 час при 20° и 1 час при 35°, охлаждают, насыщают твердым KOH, экстрагируют эфиром, экстракт перегоняют и получают *изо*-пропил-(γ-пиколил)-амин (II), т. кип. 120°/20 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 188—190°. К смеси 41,2 *г* II и 27,5 *г* сухого пиридина в 150 *г* сухого $CHCl_3$ прибавляют неочищ. $C_6H_5CH(CH_2OCH_3CO)COCl$ (III) (из 46 *г* $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$), перемешивают 1 час при 25°, разбавляют 200 *г* эфира, перемешивают с 3 н. HCl, кислый р-р нагревают 1 час, фильтруют через уголь, прибавляют избыток конц. NH_4OH, осадок растворяют в $CHCl_3$, сушат, $CHCl_3$ отгоняют, остаток перекристаллизовывают из этилацетата и получают N-изопропил-N-(γ-пиколил)-амид троповой к-ты (IV к-та), т. пл. 110—111°. Аналогично из 50 *г* I в 50 *г* воды и 134 *г* $C_4H_9NH_2$ в 30 *г* воды получают бутил-(γ-пиколил)-амин (V), т. кип. 139—140°/23 *мм;* дихлоргидрат, т. пл. 186—188°. К 26,8 *г* V, 17 *г* сухого пиридина и 120 *г* сухого $CHCl_3$ прибавляют неочищ. III (из 28 *г* троповой к-ты) и получают N-бутил-N-(γ-пиколил)-амид IV, хлоргидрат, т. пл. 127—129°. Из I со 120 *г* $C_3H_7NH_2$ и 30 *г* воды при 5—10° получают пропил-(γ-пиколил)-амин (VI), т. кип. 115—116°/10 *мм*, дихлоргидрат, т. пл. 186—188°. К 28,1 *г* VI и 19 *г* сухого пиридина в 120 *г* сухого $CHCl_3$ прибавляют неочищ. III (из 32 *г* IV) и получают N-пропил-N-(γ-пиколил)-амид IV, т. пл. 97—98° (из этилацетата-петр. эф.). И. Берлин

9Л410. **Получение сердечного глюкозида, исходного по активности с глюкозидами наперстянки.** Katz Alfred. Verfahren zur Herstellung einer neuen herzaktiven Verbindung mit digitalis-ähnlicher Wirksamkeit. Швейц. пат. 324078, 15.10.57.—Устойчивое соединение бовозидол A (I) ($C_{31}H_{46}O_9$), обладающее активностью глюкозидов наперстянки, получают восстановлением группы CHO бовозида A (II) в CHOH. К р-ру 115 *мг* II в 3,5 *мл* 75%-ного диоксана медленно, по каплям прибавляют р-р $NaBH_4$ в диоксане, оставляют на 12 час. при ~20°, обрабатывают 2 н. H_2SO_4 до кислой р-ции на конго, разбавляют 20 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$ (4 × 30 *мл*), экстракты объединяют, промывают водой, 2 н. NaOH, водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают, полученный продукт перекристаллизовывают из CH_3OH-эфира и получают ⩾ 70% I, т. пл. 220—238°, $[\alpha]^{22}D$ —86,6°±2°. И. Берлин

9Л411. **Получение апигенина из апиина.** Pitra Josef, Čekan Zdeněk, Štěrba Jiří. Způsob výroby apigeninu z apiinu. Чехосл. пат. 91512, 15.08.59.—Апигенин (I), обладающий спазмолитич. действием, получают гидролизом глюкозида апиина, содержащегося в *Petroselinum sativum* Hoffm. 1 *кг* неочищ. апиина суспендируют в 15 *л* воды, добавляют при перемешивании 25%-ный NaOH до pH 9,0—9,5, подкисляют 15—20%-ной HCl до pH 6,5—7, осадок отделяют, тщательно промывают водой и кипятят 3 часа в 7—8 *л* 20%-ной H_2SO_4. Затем разбавляют 5-кратным кол-вом воды, осадок отделяют, промывают водой, сушат при 110°, растворяют в 7—8 *л* водн. ацетона, фильтруют, обрабатывают р-ром 50 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 200 *мл* воды и 20 *мл* лед. CH_3COOH. Осадок отделяют, промывают 100—200 *мл* ацетона, фильтрат подкисляют 20 *г* 50%-ной H_2SO_4, добавляют 10—15 *г* активированного угля, фильтруют и отгоняют большую часть р-рителя. Полученную суспензию разбавляют 5-кратным объемом воды, осадок отделяют, промывают водой, высушивают при т-ре 105—110° и получают 180—200 *г* I. З. Смелый

9Л412. **Получение промежуточных продуктов синтеза α-липоевой кислоты.** Walton Edward. Production of α-lipoic acid intermediates. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2842574, 8.07.58.—Раствор 11,4 *г* тиоуксусной к-ты и 20 *г* 7-карбэтоксигексен-2-карбоновой к-ты выдерживают ~16 час. при ~20°, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают ледяной водой, сушат, концентрируют и получают 3-ацетил-7-карбэтоксигексенкарбоновую к-ту (I), $n^{24,5}D$ 1,4842. Аналогично из 8 *г* тиомасляной к-ты и 17 *г* 7-карбофеноксигексен-2-карбоновой к-ты получают 3-бутирилтио-7-карбофеноксигексенкарбоновую к-ту. 5 *г* I в 50 *мл* эфира смешивают с 3 *г* *l*-эфедрина (II) в 50 *мл* эфира, выдерживают при ~20° и получают соль (—)-I и II, т. пл. 129—131° (из CH_3OH). 2,25 *г* соли суспендируют в 50 *мл* воды и 40 *мл* эфира, подкисляют разб. HCl, эфирный слой отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром, эфирные р-ры объединяют, сушат, концентрируют и получают (—)-I, $n^{25}D$ 1,4840, $[\alpha]^{23}D$ —6,8° (*c* 8,5; CH_3OH). 153 *г* I в 1500 *мл* эфира обрабатывают 91,5 *г* II в 1500 *мл* эфира, выдерживают ~16 час. при 5°, осадок соли (—)-I и II отфильтровывают, фильтрат обрабатывают 500 *мл* воды, подкисляют HCl, эфирный слой отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром, р-ры объединяют и получают 87 *г* (+)-I; 35 *г* последнего в 200 *мл* диизопропилового эфира обрабатывают бензгидриламином (III) (из 32 *г* хлоргидрата) в 200 *мл* диизопропилового эфира и получают соль (+)-I и III, т. пл. 92—96°, $[\alpha]^{25}D$ 1,3° (*c* 8,06; CH_3OH). 14 *г* последней в 100 *мл* $CHCl_3$ и 100 *мл* воды подкисляют HCl и получают (+)-I, $[\alpha]^{23}D$ 6,8° (*c* 8,65; CH_3OH). 10 *г* I и 6,4 *г* $SOCl_2$ выдерживают ~16 час. при ~20°, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют C_6H_6, концентрируют в вакууме и получают хлорангидрид 3-ацетилтио-7-карбэтоксигексанкарбоновой к-ты (IV). Аналогично из 20,6 *г* (+)-I и 13,3 *г* $SOCl_2$ получают 21,5 *г* (+)-IV, $[\alpha]^{23}D$ 49° (*c* 1,42; C_6H_6). Получен (—)-IV, $[\alpha]^{23}D$ —36° (*c* 1,4; C_6H_6). Из IV с $NaBH_4$ в диоксане получают этиловый эфир 6-ацетилтио-8-оксигептанкарбоновой к-ты (V) с примесью этилового эфира 6-тиол-8-оксигептанкарбоновой к-ты (VI), $n^{25}D$ 1,49. Из 23,6 *г* (—)-IV с 19 *г* $NaBH_4$ в 250 *мл* диоксана получают 15,9 *г* этилового эфира 6-ацетилтио-8-оксигептанкарбоновой к-ты (VII), т. кип. 115—125°/0,1 *мм*, $[\alpha]^{23}D$ 10,3° (*c* 1,45; CH_3OH). Аналогично из 21 *г* (+)-IV получают 8,3 *г* этилового эфира 6-ацетилтио-8-оксиоктановой к-ты (VIII), $[\alpha]^{23}D$ 2° (*c* 1,93; CH_3OH). V в спирте с несколькими каплями р-ра фенолфталеина медленно обрабатывают разб. р-ром NaOH, нагревают, охлаждают, подкисляют до pH 3, спирт отгоняют в вакууме, водн. остаток экстрагируют $CHCl_3$, экстракт сушат, концентрируют и получают VI. 2,4 *г* V, 4 *мл* 30%-ного NaOH, 10 *мл* CH_3OH и следы Zn-пыли кипятят 1 час, р-р, содержащий динатриевую соль 6-тиол-8-оксигептанкарбоновой к-ты (IX к-та), подкисляют HCl, экстрагируют $CHCl_3$ и получают IX. Аналогично из VIII и VII получают оптич. изомеры (IXa) и (IXв). 7,9 *г* IX, 50 *мл* 40%-ной водн. HBr и 9,4 *г* $(H_2N)_2CS$ кипятят 7 час., смесь, содержащую бромгидрат 6-тиол-8-[2-(2-тиопсевдоуреидо)]-гептанкарбоновой к-ты (X) нейтрализуют NaOH, получают р-р, содержащий X, который подщелачивают NaOH, кипятят и получают тринатриевую соль 6,8-дитиолгептанкарбоновой к-ты

(XI к-та), после подкисления получают **XI**. При аналогичной обработке **IXa** и **IXв** получаются оптич. изомеры (**XIa** и **XIв**). **XIв** в $CHCl_3$ обрабатывают р-ром J_2 в KJ (до получения окраски), хлороформный р-р промывают разб. $NaHSO_3$, сушат, упаривают, остаток экстрагируют теплым циклогексаном, охлаждают и получают (—)-α-липоевую к-ту. Аналогично из **XIa** получают (+)-α-липолевую кислоту. И. Берлин

9Л413. Получение гексаеновых соединений. Isler Otto, Moncavon Marc, Rüegg Rudolf, Saucy Gabriel. Verfahren zur Herstellung von Hexaenen. [F. Hoffmann — La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат 335393, 14.02.59.—К р-ру C_2H_5MgBr (из 11 *г* Mg) в 100 *мл* абс. эфира, приготовленному в атмосфере N_2, прибавляют по каплям в течение 30 мин. при энергичном перемешивании 19,8 *г* 1-окси-3-метилпентен-2-ина-4 в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 3 часа, к кипящей смеси прибавляют по каплям в течение 30 мин. р-р 36 *г* 4-[2′, 6′, 6′-триметилциклогексадиен-1′, 3′-ил]-2-метилбутен-2-аля-1 в 100 *мл* абс. толуола и затем кипятят 10 час. После охлаждения выливают в смесь 40 *г* NH_4Cl и 250 *г* льда, оставляют на 3 часа при перемешивании, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4, перегоняют и получают после хроматографии на Al_2O_3 1,6-диокси-3,7-диметил-9-[2′, 6′, 6′-триметилциклогексадиен-1′, 3′-ил]-нонадиен-2,7-ин-4 (I), $n^{22}D$ 1,5411. 12 *г* I в 120 *мл* петр. эфира (т. кип. 80—120°) гидрируют в присутствии 1,2 *г* хинолина и 2,4 *г* отравленного свинцом Pd-катализатора. После поглощения 1 моля H_2 экстрагируют петр. эфиром, экстракт промывают разб. H_2SO_4, р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат Na_2SO_4, р-ритель отгоняют в вакууме и получают 12,1 *г* $\Delta^{4,5}$-*цис*-1,6-диокси-3,7-диметил-9-(2′, 6′, 6′-триметилциклогексадиен-1′,3′-ил)-нонатриена-2,4,7 (II), $n^{25}D$ 1,5291. 10 *г* II растворяют в смеси 20 *мл* CH_2Cl_2 и 9 *мл* пиридина, прибавляют при —10° в течение 15 мин. смесь 61 *мл* CH_3COCl и 14 *мл* CH_2Cl_2, перемешивают 1 час при 0°, прибавляют 20 *мл* ледяной воды, перемешивают 10 мин. (10°), органич. слой отделяют, промывают водой, разб. HCl и водой, и получают р-р смеси моно- и диацетата II. Полученный р-р разбавляют CH_2Cl_2 до 180 *мл* и добавляют при —40° 8 *мл* лед. CH_3COOH. Затем в течение 20 сек. прибавляют 64 *мл* 50%-ной HBr, перемешивают 1—2 мин. при т-ре от —40 до —30°, прибавляют 180 *мл* ледяной воды и перемешивают 3 часа при 0°. Смесь экстрагируют петр. эфиром (т. кип. 30—70°), промывают водой, сушат Na_2SO_4, р-ритель отгоняют в вакууме (⩽50°) и получают неочищ. ацетат витамина A_2 (III — витамин). Полученный продукт очищают хроматографией на 1 *кг* Al_2O_3 (в атмосфере N_2, в темноте) и получают чистый препарат λ(макс.) 288 и 352 *мμ* (ε 21 200 или 39 000). 50 *г* ацетата III растворяют в 500 *мл* спирта, прибавляют 0,5 *г* α-токоферола, перемешивают 10 мин. при 20° с р-ром 25 *г* KOH в 120 *мл* воды, в отсутствие света в атмосфере N_2 (20 мин.), экстрагируют петр. эфиром, экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4, р-ритель отгоняют в вакууме (⩽50°) и получают III-спирт, *п*-фенилазобензоат, т. пл. 83—86°. М. Старосельская

9Л414. Способ получения витамина А в стабилизованной порошкообразной форме. Симидау Цунэити, Йосида Масанобу. [Каваи сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 349, 19.01.60.—Для получения стабилизованных порошков витамина А (I) к водн. р-ру альбумина прибавляют витамин А-спирт в спирт. р-ре или водн. дисперсию I в слабокислой среде в присутствии диспергатора, а затем осаждают соединение альбумина с I или желатинизированный р-р сушат и промывают органич. р-рителем. 100 *г* яичного альбумина растворяют в 1000 *мл* воды, отфильтровывают примеси, приливают по каплям при перемешивании 1,5 *г* витамина А-спирта (2500000 *м.ед./г* I) в 100 *мл* C_2H_5OH, быстро при 0° вливают в примерно равное кол-во 70%-ного C_2H_5OH с образованием 40%-ного спирт. р-ра, отфильтровывают соединение альбумина с I, сушат и промывают C_6H_6, получают порошок, содержащий 31000 *м.ед./г* I. Приведено еще 3 аналогичных примера с применением яичного альбумина или казеина. С. Петрова

9Л415. О стабилизации витамина А в растворе (исследование производных пиразолона в качестве защитных средств). Awe Walther, Pohlmann Rolf. Zur Kenntnis der Stabilisierung von Vitamin A in Lösung. [Untersuchung über Pyrazolonderivate als «Schutz» stoffe]. «Pharmaz. Zentralhalle», 1960, 99, № 6, 275—280 (нем.).—В качестве в-в, предохраняющих витамин А-спирт (I) от разложения (окисления O_2 воздуха) исследованы 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (II), антипирин (III), антипирин-4-альдегид (IV), 4-оксиантипирин (V), 4-аминоантипирин (VI) и пирамидон (VII). Р-р 1000 *ед/г* I в 10 *г* триацетина подвергают действию воздуха при 20° и при 60° продолжительностью до 14 дней, периодически отбирая пробы 100 *мг* (±1 *мг*) и экстрагируя их эфиром. Экстракты выпаривают в среде N_2, остаток растворяют в 2 *мл* петр. эфира, хроматографируют на колонке диам. 6 *мм* и высотой 10 *см* с Al_2O_3, вымывают под давл. 10 *мл* петр. эфира, затем петр. эфиром с возрастающей примесью эфира 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 40% со скоростью 2 *мл/мин* в среде N_2; I появляется в 4 фракции. Элюаты выпаривают при 40° в среде N_2, остаток повторно выпаривают со смесью C_6H_6 и петр. эфира, остаток растворяют в 10 *мл* изопропанола, прибавляют реагент Кар-Прайса и измеряют $E^{1\%}_{1\,см}$ при 310, 325 и 334 *мμ* в кварцевой кювете 1 *см*. Параллельно проводят опыты с добавлением защитных в-в (0,01—0,1%) и контрольные опыты с одними защитными в-вами без I. Приведены результаты измерения поглощения через 0,5, 1, 3, 5, 13 и 53 дня при 20° с чистым I и с добавлением **II, IV, V** и **VI** и через 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 и 12 дней при 60° с добавлением **II, III, IV, V, VI** и **VII** и кривые зависимости падения (в %) поглощения от продолжительности действия воздуха при 60° для чистого I и с добавлением **II, III, VI** и **VII**. Результаты показывают, что прибавление **II** при 20° и тем более при 60° сильно ускоряет разрушение **I**. Добавление **III** также приводит к понижению устойчивости **I**, но в значительно меньшей степени, чем **II**; добавление **IV, V, VI** и **VII** в разной степени задерживает разложение **I**. Библ. 8 назв. Ю. Вендельштейн

9Л416. Выделение концентратов витаминов группы B_{12} из гнилостного шлама. Bernhauer Konrad, Friedrich Wilhelm, Groß Gisela, Spaude Siegfried. Verfahren zur Gewinnung von Konzentraten der Vitamine der B_{12}-Gruppe aus Faulschlamm. [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 971433, 29.01.59.—В дополнение к пат. ФРГ 922126 (см. РЖХим, 1957, № 2, 5936) в качестве исходных применяют продукты метанового брожения сточных вод, отходов или полупродуктов пищевой, бродильной, молочной и других отраслей пром-сти. Сточные воды спирт. и дрожжевого з-да, содержащие мелассу и суспендированные дрожжи, подвергают метановому брожению при 28—30° и pH 7—7,5. К 3200 *л* осевшего шлама, содержащего витамин B_{12} (I) в кол-ве 1,4 γ/*мл*, прибавляют 0,2% $NaHSO_3$, нагревают 30 мин. при 80°, центрифугируют, р-р перемешивают с 1% активированного угля, уголь отделяют, адсорбированный I вымывают и элюат концентрируют до 100 *л*. Активность полученного концентрата составляет 405 γ/*мл*. Концентрат экстрагируют 25%-ным р-ром *п*-хлорфенола в *о*-дихлорбензоле (II), экстракт промывают буферным р-ром (pH 7) и водой, добавляют 7% *изо*-C_3H_7OH, водн. слой отделяют, промывают II и получают 90 *л* водн. р-ра I, активностью 445 γ/*мл*. К полученному р-ру прибавляют 2,2% *п*-хлорфенола и ∼3% кизельгура (pH 3), осадок отделяют,

промывают ацетоном и сушат. Получают адсорбированный на кизельгуре I активностью 13,3 *мг/г*. Общий выход 40 *г*. М. Старосельская

9Л417. **Способ бромирования кетостероидов.**— Procédé de bromuration des cétostéroides. [Jean-Auguste Jacques]. Франц. пат. 1225012, 28.06.60.—Этиленкетали 3-, 17- и 20-кетостероидов избирательно бромируют в α-положении по отношению к CO-группе, что делает возможным простой способ получения α-бромкетостероидов. 5 *г* 5-α-андростанол-3β-она-17 (I), 150—200 *мл* C_6H_6, 5—10 *мл* этиленгликоля и 0,1—0,15 *г* *n*-$CH_3C_6H_4$-SO_3H кипятят, отделяя образующуюся воду, катализатор нейтрализуют добавлением CH_3COONa, смесь выливают в 10%-ный р-р Na_2CO_3, органич. слой упаривают досуха и получают этиленкеталь I (II), выход 88%, т. пл. 151—154° (из водн. $CH_3OCH_2CH_2OH$), [α]*D* —18°. К р-ру 1 *г* II в 10 *мл* тетрагидрофурана прибавляют 5%-ный избыток пербромида пиридиния, после обесцвечивания смесь вливают в 5%-ный р-р $NaHCO_3$ и получают 16α-бром-II, выход 63%, т. пл. 196,5—197° (из CH_3OH), который (0,1 *г*) кипятят 15 мин. со смесью 4 *мл* CH_3COOH, 100 *мл* воды и 0,1 *мл* H_2SO_4, разбавляют водой и отделяют 16α-бром-I, т. пл. 161—163° (из циклогексана), $[\alpha]^{20}D$ +49°. Ацетилированием II $(CH_3CO)_2O$ получают 3-ацетат-II, т. пл. 150,5—151,5° (из CH_3OH), который бромируют, как описано выше, в ацетат 16α-бром-II, выход 44%, т. пл. 169,5—170° (из CH_3OH), [α]*D* —42°, и гидролизуют в ацетат 16α-бром-I, т. пл. 172—173° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +37°. II окисляют CrO_3 в C_5H_5N (12 час., ~20°) в 17-этиленкеталь 5α-андростандиона-3,17, т. пл. 195—196° (из CH_3OCH_2-CH_2OH), $[\alpha]^{13}D$ —3°; последний восстанавливают по Хуанг-Минлону в этиленкеталь 5α-андростанона-17 (III), т. пл. 145,6° (из этилацетата), [α]*D* —23°. III бромируют в 16α-бром-III, т. пл. 146—148° (из сп.), [α]*D* —48°, гидролизуемый в 16α-бром-5α-андростанон-17, т. пл. 195—198° (из сп.), [α]*D* +52°. Описанными приемами получают этиленкеталь 5α-андростанона-3 (IV), т. пл. 116—117°, 2α-бром-IV, выход 42%, т. пл. 158—160° (из сп.), [α]*D* +8°, и 2α-бром-5α-андростанон-3, т. пл. 212—214° (из сп.), [α]*D* +30°; из ацетата Δ^5-прегненол-3β-она-20 (V) получают этиленкеталь V (VI), выход 68%, т. пл. 157—159° (из CH_3OH-диоксана), $[\alpha]^{20}D$ —42°, и 21-бром-VI, выход 47%, т. пл. 170—172° (из CH_3OH), [α]*D* —35°, который гидролизуют в ацетат 21-бромпрегнолона, т. пл. 143—144,5° (из CH_3OH), [α]*D* +35°. Все значения [α]*D* определены в диоксане (*c* 1,2). Э. Бамдас

9Л418. **Способ получения 1-карбалкоксиметилен-2,4b-диметилдодекагидрофенантренов.** Arth Glen E., Poos George I., Sarett Lewis H. 1-carboalkoxymethylene-2,4b-dimethyldodecahydrophenanthrene ketones and process. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2887492, 19.05.59.—Описан способ получения Δ^4-прегнентриона-3,11,20 (I), являющегося промежуточным продуктом синтеза стероидных гормонов. Р-р 7-этиленкеталя (ЭК) 1-этоксиэтинил-2-металлил-2,4b-диметил-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренол-1-она-4 (II) (получение см. РЖХим, 1959, № 24, 87681), т. пл. 133—134° в тетрагидрофуране обрабатывают 10%-ной H_2SO_4 и получают 7-ЭК 1-карбоксиметилен-2-металлил-2,4b-диметил-Δ^{8a}-додекагидрофенантренона-4 (III), т. пл. 133—134° и 151—152°. Суспензию III в CH_3OH и водн. р-р смеси K_2CO_3 и KOH кипятят 2,5 часа и выделяют 7-ЭК 1-карбоксиметилен-2-металлил-2,4b-диметил-Δ^{8a}-додекагидрофенантренона-4 (IV), т. пл. 223—225°. Суспензию IV в тетрагидрофуране обрабатывают Li в среде жидкого NH_3 (—40°) и получают 3-ЭК 1-карбоксиметил-2-металлил,2,4b-диметил-Δ^{8a}-додекагидрофенантренола-4 (V) (2 изомера — т. пл. 226° и 234—235°). При метилировании V (т. пл. 226—228°) получен метиловый эфир V, т. пл. 138—139°, при окислении CrO_3 переходящий в соответствующее 4-кетопроизводное (VI), т. пл. 125—127°. VI озонируют, выделенный 7-ЭК 1-карбметоксиметил-2-ацетонил-2,4b-диметилдодекагидрофенантренона-4 (т. пл. 108—109°) циклизуют в присутствии CH_3ONa и получают 3-ЭК Δ^5-прегнентриона-11,16,20 (VII), т. пл. 226—229°. При обработке *n*-толуолсульфохлоридом VII переходит в 3-ЭК *n*-толуолсульфоната $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-16-диона-11,20, т. пл. 189—190°, при каталитич. восстановлении которого в присутствии Pd/C получен 3-ЭК Δ^5-прегнендиона-11,20, т. пл. 142—145°, при отщеплении кетальной группы образующий I, т. пл. 157—158°. Л. Городецкий

9Л419. **Способ получения 1-карбоксиметилен-2-(замещенный аллил)-2,4b-диметил-4-оксидодекагидрофенантренов.** Arth Glen E., Poos George I., Sarett Lewis H. 1-carboxymethylene-2-(allyl-substituted)-2,4b-dimethyl-4-hydroxydodecahydrophenanthrene and process. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2887493, 19.05.59.—Описано получение соединений, приведенных в пат. 2887492 (см. реф. 9Л418). Л. Городецкий

9Л420. **Способ получения 7-кеталей окисленных в 4-положении 1-карбоксиметил-2-металлил-2,4b-диметилдодекагидрофенантренов.** Arth Glen E., Poos George I., Sarett Lewis H. 1-carboxymethyl-2-methallyl-2,4b-dimethyl-4-oxygenated dodecahydrophenanthrene 7-ketals and processes. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2887494, 19.05.59.—Патентуются соединения, описанные в пат. 2887492 (см. реф. 9Л418). Л. Городецкий

9Л421. **Получение 11,12-дегидросоединений ряда прегнана.** Wettstein Albert, Schmidlin Julius. Verfahren zur Herstellung von 11,12-Dehydro-Verbindungen der Pregnanreihe. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 326010, 15.01.58.—0,415 *г* 11α-бромпрегнантриола-3α,12,20 растворяют в 50 *мл* 95%-ного спирта, прибавляют 2,5 *мл* Zn-пыли, обработанной холодной 2 н. H_2SO_4 и промытой водой, кипятят 4 часа при энергичном перемешивании, фильтруют, осадок промывают спиртом и C_6H_6 и фильтрат упаривают в вакууме. Остаток растворяют в смеси эфир-C_6H_6 (2 : 1), р-р промывают последовательно 0,2 н. CH_3COOH, водой, 2%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат Na_2SO_4, упаривают и получают Δ^{11}-прегнендиол-3α,20 (I). Окислением I получают Δ^{11}-прегнендион-3,20, т. пл. 132—134°, $[\alpha]^{23}D$ 76° (*c* 1,130; хлф.). Аналогично получают $\Delta^{4,11}$-прегнадиендион-3,20, т. пл. 178—180°, $[\alpha]^{23}D$ +176° (*c* 1,049; хлф.). М. Старосельская

9Л422. **9α-галоид-*алло*-прегнаны.** Sarett Lewis H., Beyler Roger E. 9α-halo allopregnanes. [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2922797, 26.01.60.—Соединения, обладающие кортизоноподобной активностью и применяющиеся наружно в виде мазей, получают восстановлением соответствующих Δ^4-прегненов в присутствии 5%-ного Pd/C или скелетного Ni в органич. р-рителе при 25—30°. К р-ру 150 *мг* 9-фтор-Δ^4-прегнендиол-11β,21-диона-3,20 в 10 *мл* CH_3OH добавляют 85 *мг* 5%-ного Pd/C и гидрируют 30 мин. при 25°, затем катализатор отфильтровывают, фильтрат концентрируют в вакууме, очищают хроматографией на Al_2O_3 и получают 9-фтор-*алло*-прегнандиол-11β,21-дион-3,20,21, ацетат, т. пл. 176—177°. Приведена пропись мази. Л. Стекольников

9Л423. **Производные 3,5-цикло-18,20-эпоксипрегнана.** Pappo Raphael. 3,5-cyclo-18,20-epoxypregnane derivatives. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2907758, 6.10.59.—Обладающие седативным и местноанестезирующим действием соединения общих ф-л (I), (II) (R + R′ = O, **а** R″ = $CHCH_2OH$, **б** $CHCH_2OSO_2C_6H_4CH_3$-*n*, **в** $CHCH_2N(CH_3)_2$, **г** $CHCH_2N(CH_3)_2$, **д** $C(OH)CH_3$, **е** C = =CH_2, **ж** R = H, R′ = OH, R″ = $CHCH_2N(CH_3)_2$) и обладающие ганглиоблокирующим действием, четвертичные соли **Iв** и **Iж** с R′X (R′ — алкил, алкенил или арил, X — галоид или др. анион) получены из конессина (III), который действием $AlCl_3$ и $NaBH_4$ переводят в комплексное соединение, окисляемое CrO_3 и HCOOH в 3-диметиламино-6-оксоконанин (IV); из ди-

йодметилата IV (V) выделяют основание, образующее при нагревании в отсутствие воды 3,5-цикло-18-диметиламино-Δ^{20}-прегненон-6 (VI); *n*-толуолсульфонат VI (VII) окисляют OsO_4 в *n*-толуолсульфонат 3,5-*цикло*-18-триметиламмонийпрегнандиол-20, 21-она-6 (VIII), при последующем взаимодействии которого с р-ром *трет*-бутилата Na получают **Ia. Ia** этерифицируют *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (IX), выделенный **Iб**, реагируя с $NH(CH_3)_2$, образует **Iв**, который действием C_6H_5COOOH переводят в **Iг**, при нагревании переходящий в **Iе**; при взаимодействии Iе с разб. к-той образуется **Iд**. Восстанавливая Iв $LiAlH_4$, получают **Iж**, который действием HCOOH, а затем NaOH переводят в 18,20-эпокси-21-диметиламино-Δ^5-прегненол-3 (X), при окислении образующий **IIв**. Из **IIв** получают **IIг, IIе** и **IIд** способом, описанным для аналогичных производных **I**.

При окислении IIд выделены 18,20-эпокси-Δ^4-прегненол-20-дион-3,18 (XI), Δ^4-прегнендион-3,20-18 (XII) и $\Delta^{4,18(21)}$-18,20-*цикло*-прегнадиендион-3,20 (XIII). К 60 *г* $NaBH_4$, 65 *г* $AlCl_3$ и 1,1 *кг* безводн. β,β'-диметилоксидиэтилового эфира прибавляют при размешивании 80 *г* измельченного III, нагревают 10 час. в атмосфере N_2 при 60—70°, охлаждают, прибавляют избыток охлажденной HCl (к-та), оставляют на 12 час. при ~20°, фильтруют, осадок промывают C_6H_6, фильтрат и промывной C_6H_6 подщелачивают избытком водн. р-ра NaOH, отделяют от водн. слоя (который промывают C_6H_6), сушат Na_2SO_4, упаривают в вакууме, полученное бороновое комплексное соединение растворяют в 800 *г* CH_3COOH, к р-ру за 7 час. прибавляют при 17—25° р-р 200 *г* CrO_3 в 200 *мл* воды, перемешивают 12 час. при 20°, прибавляют 40 *г* *изо*-C_3H_7OH, перемешивают еще 5 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, охлаждают, прибавляют избыток 40%-ного р-ра NaOH, извлекают смесью эфира и C_6H_6, экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в C_6H_6, р-р фильтруют, упаривают, остаток растворяют в C_6H_6, хроматографируют на смеси 85% SiO_2 и 15% MgO_2, промывают смесью C_6H_6 и эфира (1 : 1) и получают **IV**, т. пл. 198—203° (из C_6H_6-петр. эфира), αD +11,1° (*с* 0, 45; хлф.). Р-р 30 *г* неочищ. **IV** в 250 *г* CH_3OH кипятят 12 час. с 114 *г* CH_3J в атмосфере N_2, упаривают до 120 *мл*, охлаждают, осадок фильтруют, промывают CH_3OH, сушат и получают **V**, т. пл. >300°. 55 *г* V кипятят 4,5 часа в атмосфере N_2 с р-ром, приготовленным из 14 *г* K и 240 *г* *трет*-C_4H_9OH, отгоняют 120 *г* р-рителя, прибавляют сухой толуол (540 *г*, 240 *г* и 240 *г*), каждый раз отгоняя р-ритель (всего отгоняют 900 *г*), остаток охлаждают, перемешивают со льдом и водой, отделяют от водн. слоя (который промывают эфиром), экстракт сушат Na_2SO_4, упаривают в вакууме досуха, остаток кристаллизуют из ацетонитрила и получают **VI**, т. пл. 73—75° (повторно 84—85°). Р-р 3 *г* VI в 30 *г* C_6H_6 и 12 *г* метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты кипятят 72 часа, упаривают в атмосфере N_2, прибавляют эфир, осадок фильтруют, промывают смесью эфира и C_6H_6, сушат, кипятят с C_6H_6, охлаждают и получают **VII**, т. пл. 205—210°. К р-ру 2,7 *г* VII в 7,8 *г* безводн. ацетонитрила и 8 *г* C_6H_6 прибавляют 1,5 *г* OsO_4, выдерживают 40 час. при ~20°, прибавляют 8 *г* ацетонитрила, обрабатывают 35 мин. избытком H_2S, фильтруют от осадка, упаривают досуха и получают **VIII**. 0,7 *г* VIII и р-р, полученный из 1 *г* Na и 20 *г* *трет*-C_4H_9OH, кипятят 2 часа в атмосфере N_2, разбавляют водой, упаривают в атмосфере N_2, водн. остаток экстрагируют эфиром, вытяжку промывают 20%-ным р-ром NaOH, холодным 3%-ным р-ром HCl, щелочью и водой, сушат, упаривают, остаток растирают с эфиром и получают **Ia**, т. пл. 185—188° (из C_6H_6, затем из CH_3OH). Р-р 0,241 *г* **Ia** в 1,6 *г* пиридина перемешивают 10 час. с 0,226 *г* **IX**, охлаждают, прибавляют за 30 мин. 0,2 *г* воды, извлекают эфиром, экстракт промывают водн. H_2SO_4, водой, водн. р-ром NaOH и снова водой, сушат, упаривают в атмосфере N_2, остаток кристаллизуют из эфира и получают **Iб**, т. пл. 142—143°. 15,5 *г* Iб и 350 *г* 30%-ного р-ра $NH(CH_3)_2$ в безводн. ацетонитриле оставляют на 1 неделю при ~20°, упаривают в вакууме при ~20°, остаток растворяют в смеси эфира и C_6H_6, р-р извлекают 0,5 н. р-ром HCl, кислую вытяжку подщелачивают и получают **Iв**, т. пл. 145—147° (из CH_3OH, затем из C_6H_6-петр. эф.). К р-ру 0,16 *г* **Iв** в 1 *г* C_6H_6 прибавляют 2,7 *г* 0,16 *М* р-ра C_6H_5COOOH в C_6H_6, оставляют на 10 мин. при +5°, прибавляют эфир, экстрагируют 2%-ным р-ром NaOH, промывают эфиром, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из ацетона и получают **Iг**, т. пл. 188—190° (разл.; размягч. при 185°). 0,64 *г* Iг быстро прибавляют при 170° к 21,5 *г* безводн. *n*-*трет*-бутилтолуола, доводят до кипения, размешивают и отгоняют в атмосфере N_2 за 25 мин. 9 *г*, р-р охлаждают до ~20°, упаривают в вакууме при т-ре <70°, остаток растирают с эфиром и получают **Iе**, т. пл. 174—185°. К р-ру 0,2 *г* Iе в 5 *г* диоксана прибавляют 1 *г* 0,5-н р-ра HCl, смесь оставляют на 90 мин. при ~20°, добавляют эфир, р-р промывают 0,5-н. р-ром HCl, 5%-ным р-ром NaOH и водой, сушат Na_2SO_4, упаривают в атмосфере N_2, остаток кристаллизуют из бутанона и получают **Iд**, т. пл. 162—177°. Р-р 1,44 *г* Iв в 10 *г* тетрагидрофурана прибавляют к р-ру 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 25 *г* тетрагидрофурана, смесь кипятят 30 мин. в атмосфере N_2, размешивают 4 часа при ~20°, прибавляют 1,6 *г* воды, 6 *г* тетрагидрофурана, 1,2 *г* 20%-ного р-ра NaOH и 5,5 *г* воды; к образовавшейся суспензии добавляют равный объем эфира, перемешивают при охлаждении 15 мин., фильтруют от осадка (который промывают эфиром), упаривают в атмосфере N_2 до небольшого объема, осадок промывают водой, сушат в вакууме при 60°, растирают с эфиром и получают **Iж**, т. пл. 133—137°. Р-р 1,32 *г* **Iж** в 35,5 *г* 98%-ной HCOOH оставляют на 48 час. при ~20°, упаривают в вакууме при ~20°, остаток растворяют в 20 *г* CH_3OH, р-р нейтрализуют 50%-ным р-ром KOH, нагревают 3 часа при 60°, упаривают в атмосфере N_2 до небольшого объема, остаток извлекают эфиром, экстракт промывают водой, сушат, упаривают в атмосфере N_2, остаток кристаллизуют из C_6H_6 и получают **X**, т. пл. 160—163°. От р-ра 0,73 *г* **X** в 19 *г* толуола и 7,1 *г* циклогексанона отгоняют в атмосфере N_2 4 *г* дистиллята, прибавляют при размешивании 0,8 *г* изопропилата Al, отгоняют за 35 мин. еще 4 *г*, охлаждают, прибавляют 20 *г* 0,5 н. р-ра HCl и 15 *г* эфира, перемешивают 45 мин., добавляют эфир, извлекают 0,5 н. р-ром HCl, экстракт промывают эфиром, прибавляют холодный р-р KOH до pH 9—10, извлекают эфиром, вытяжку промывают водой, сушат, упаривают в атмосфере N_2, остаток высушивают в вакууме и получают **IIв**, т. пл. 121,5—123°. Сходным с **Iг, Iе** и **Iд** путем получены: **IIг**, т. пл. 185—187° (из ацетона, разл.), λ(макс.) 240 *мμ* (ε 15,300); **IIе**, т. пл. < 60°; **IIд**, т. пл. 173—182° (из бутанона), λ(макс.) 241 *мμ* (ε 17,100). Р-р 0,47 *г* **IIд** в 3 *г* пиридина прибавляют к суспензии 0,5 *г* CrO_3 в 5 *г* пиридина, перемешивают 20 час. при ~20°, прибавляют 27 *г* C_6H_6, фильтруют от осадка, промывают холодной разбавленной H_2SO_4 и водой, экстрагируют 5%-ным водн. р-ром K_2CO_3, щел. р-р подкисляют избытком водн. H_2SO_4, извлекают смесью C_6H_6 и этилацетата (3 : 1).

промывают водой, сушат, упаривают в атмосфере N_2, остаток промывают эфиром, кристаллизуют из *изо*-C_3H_7OH и получают **XI**, т. пл. 225—227°. Р-р, полученный после извлечения XI, промывают водой, упаривают в атмосфере N_2, остаток промывают эфиром, содержащим следы C_6H_6, и получают **IIд**. Маточный р-р упаривают досуха, растворяют в небольшом кол-ве эфира и получают XII, т. пл. 140—142°, λ(макс.) 240,4 *mμ* (ε 17,000). Р-р XII в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3, вымывают 2%-ным р-ром эфира в C_6H_6 и получают XIII, т. пл. 225—229° (из *изо*-C_3H_7OH), λ(макс.) CH_3OH 238,5 *mμ* (ε 25,000). С. Окунь

9Л424. **5,6-дигалоид-16α, 17α-эпокси-21-бромпрегнанол-3-оны-20 и их производные.** Loken Bjarte. 3β-hydroxy-5,6-dihalo-16α, 17α-epoxy-21-bromopregnan-20-ones and derivatives thereof. Пат. США 2921065, 12.01.60.—Для получения 21-ацетата Δ^4-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (I) (промежуточный продукт синтеза адренокортикоидных гормонов) к р-ру 45 *г* 5α,6β,16β,21-тетрабромпрегнандиол-3β,17α-она-20 в 200 *г* CH_3OH постепенно прибавляют р-р 2,8 *г* NaOH в водн. CH_3OH, добавляют воду, осадок отделяют, кристаллизуют из спирта и получают 5α,6β,21-трибром-16α,17α-эпокси-прегнанол-3β-он-20 (II), т. пл. 124—126°, [α]*D* —28° (хлф.). К р-ру 15 *г* II в 300 *г* CH_3COOH и 134 *г* CH_2Cl_2 постепенно прибавляют при т-ре < 10° р-р 4 *г* CrO_3 в 10 *мл* воды и 25 *г* CH_3COOH, дают охладиться до ~20°, прибавляют воду, осадок отделяют, кристаллизуют из смеси $CH_2Cl_2 + CH_3OH$ и получают 5α,6β,21-трибром-16α,17α-эпоксипрегнандион-3,20 (**III**), т. пл. 114° (разл.), [α]*D* —31° (хлф.). Р-р 7,5 *г* **III** в 120 *г* ацетона и 12,5 *г* сухого CH_3COONa кипятят 3 часа, прибавляют воду, извлекают CH_2Cl_2, экстракт промывают водой, сушат K_2CO_3, упаривают и получают ацетат 6-бром-16α,17α-эпокси-Δ^4-прегненол-21-диона-3,20 (IV), масло, [α]*D* +42° (хлф.). 5 *г* **IV** перемешивают 5 мин. со смесью $HBr + CH_3COOH$ (1 : 5), выделяют в воду, осадок отделяют и получают 21-ацетат 6,16-дибром-Δ^4-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (**V**), [α]*D* +24° (хлф.). Р-р **V** в CH_3OH перемешивают 24 часа со скелетным Ni, фильтруют, упаривают до начала кристаллизации, осадок кристаллизуют из ацетона и получают I, т. пл. 235—238°, [α]*D* +133° (хлф.). М. Б.

9Л425. **3,20-дикетали окисленного в положении 11 5,6-эпокси-17α,21-прегнандиол-17α,21-диона-3,20.** Spero George B. Organic compounds and process. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2881168, 7.04.59.—3,20-*бис*-этиленкеталь Δ^5-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20 и 331 *мг* надбензойной к-ты в 23 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 24 часа при 4° и 72 часа при ~20°, промывают 5% $NaHCO_3$ и водой, концентрируют, остаток перекристаллизовывают из ацетона и получают 431 *мг* 5α,6α-эпоксипроизводного (I), т. пл. 263—268° (из ацетона-CH_3OH); 21-ацетат [из I и $(CH_3CO)_2O$ в пиридине], т. пл. 252—255° (из ацетона), [α]*D* —32° (из ацетона). Из маточных р-ров выделяют 5β,6β-изомер-I (**II**), т. пл. 195—197°; 21-ацетат, т. пл. 194—197° (из ацетона-C_6H_{14} и ацетона-*изо*-$(C_3H_7)_2O$, [α]*D* 127° (ацетон). 100 *мг* $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира прибавляют к 100 *мг* I в 4 *мл* тетрагидрофурана, выдерживают 1 час при ~20°, прибавляют 5 *мл* воды, 3 *мл* 1 н. H_2SO_4 и ацетон, кипятят 15 мин. и получают *алло*-прегнантетраол-5α,11β,17α,21-дион-3,20 (III), т. пл. 260—265° (этилацетат-ацетон). 0,5 *г* I, 0,1 *мл* H_2SO_4, 4 *мл* воды и 20 *мл* ацетона перемешивают 18 час., нейтрализуют NaOH, концентрируют, остаток очищают Al_2O_3 и получают *алло*-прегнанпентаол-5α,6α,11β,17α,21-дион-3,20 (**IV**), т. пл. 225—235° (ацетон-этилацетат). I и II являются промежуточными продуктами синтеза 6-окси- и 6-галоидпроизводных кортизона и гидрокортизона. И. Б.

9Л426. **3-Окси-Δ^5-прегненол-17 (и/или 21)-оны-7, их эфиры и способ получения.** Marshall Charles W. 3-hydroxy-7-oxopregn-5-en-(17 and/or 21)-ols and esters, and processes for the manufacture thereof. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США. 2933512, 19.04.60.—Диацетаты (ДА) Δ^5-прегнендиол-3β,21-она-20 и Δ^5-прегнендиол-3β,17α-она-20 (I, II; III, IV диолы) и триацетаты (ТА) Δ^5-прегнентриол-3β,17α,21-она-20 (**V, VI** триол) окислены CrO_3 в ДА Δ^5-прегнендиол-3β,21-диона-7,20 (**VII, VIII** диол), ДА Δ^5-прегнендиол-3β,17α-диона-7,20 (**IX, X** диол) и ТА Δ^5-прегнентриол-3β,17α,21-диона-7,20 (**XI, XII** триол) соответственно. Получены эфиры **VIII, X, XIII**, обладающие противокортизонной и противоандрогенной активностью. К р-ру 25 ч. **I** в 350 ч. CCl_4 приливают при 55—60° 50 ч. CH_3COOH и 13 ч. $(CH_3CO)_2O$, добавляют (45 мин., 55—60°) смесь 50 ч. CH_3COOH, 13 ч. $(CH_3CO)_2O$ и р-ра ***трет*-бутилхромата в** 450 ч. CCl_4, содержащего 34 ч. CrO_3, нагревают 20 час. при 55—60°, вливают (30 мин., 18°) в 1000 ч. 10%-ного р-ра $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в воде, размешивают 1 час., органич. слой перегоняют в токе N_2 и получают **VII**, т. пл. 189—191°; окисляют 36 ч. **II** смесью 26 ч. $Na_2Cr_2O_7$, 100 ч. $(CH_3CO)_2O$ и 360 ч. CH_3COOH (35—40°, 46 час.) и выделяют **IX**, т. пл. 231—234° (испр., из CH_3OH). 21-ацетат **VI** ацетилируют смесью 400 ч. CH_3COOH и 800 ч. $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 10 ч. *n*-$CH_3C_6H_4SO_3 \cdot H_2O$ в атмосфере N_2, смесь выливают в воду и получают **V**, т. пл. 215—216° (из CH_3OH), который окисляют $Na_2Cr_2O_7$ (см. выше) в **XI**, т. пл. 245—248° (из этилацетата). К р-ру 35 ч. 21-ацетата **III** в 200 ч. C_5H_5N добавляют (50 мин., 25—30°) 50 ч. $ClCOOC_2H_5$, выдерживают 18 час. при ~20°, выливают в воду и отделяют 21-ацетат 3-β-этоксикарбонилокси-Δ^5-прегненол-21-она-20, т. пл. 158—160°, который окисляют $Na_2Cr_2O_7$ в соответствующий дион-7,20, т. пл. 208,5—210° (из CH_3OH); последний гидролизуют водно-метанольной щелочью в смеси диоксана и CH_3OH в атмосфере N_2 в **VIII**, т. пл. 199—202°. Аналогично **IX** гидролизуют в **X**, т. пл. 267—270° (из CH_3OH). 21-ацетат **III** ацилируют $(CF_3CO)_2O$ в диоксане в 21-ацетат-3β-трифторацетат **III**, т. пл. 146—150° (из CH_3OH), который окисляют в 21-ацетат-3β-трифторацетат **VIII**, гидролизуемый метанольной щелочью в **VIII**. Ацетилированием **VIII** $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (15—20 час., ~20°) получают 21-ацетат **VIII**, т. пл. 237—240° (из этилацетата). Описанными выше способами из 21-ацетата **VI** получают 21-ацетат-3β-этоксикарбонилокси-Δ^5-прегнендиол-3β,17α-он-20, т. пл. 199—202°, который ацетилируют в соответствующий 17α,21-ДА, т. пл. 190—192° и последний окисляют в ДА 3β-этоксикарбонилокси-Δ^5-прегнендиол-17α,21-дион-7,20 (**XIII**), т. пл. 195—200°. **XIII** гидролизуют в **XII**, т. пл. 224—227°. Э. Бамдас

9Л427. **Окисленные в положении 6 16α,17α-эпоксипрегнендионы-3,20 и их производные.** Chinn Leland J. 6-oxygenated 16α,17α-oxidopregn-4-en-3,20-diones and derivatives. [G. D. Searle & Co.], 2907759, 6.10.59.—Патентуются соединения общей ф-лы (I) ($R^1 = H$, $R^2 = OH$, ацилокситруппа или $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = R^4 = H$ или $R^3 + R^4 = O$), обладающие гормональным и антигормональным действием, в частности тормозящие эстрогенную и прогестативную активность. I ($R^1 = H$, $R^2 = OH$) получают окислением H_2O_2 16α,17α-эпокси-Δ^4-прегнендиона-3,20 (**IIа**) или 16α,17α-эпокси-Δ^4-прегнентриона-3,11,20 (**IIб**), после предварительной защиты СО-группы в положении 3; при последующем окислении CrO_3 получают I ($R^1 + R^2 = O$). К охлажд. р-ру 2 *г* **IIа** в 10 *мл* диоксана прибавляют 2 *мл* $CH(OC_2H_5)_3$ 0,6 *мл* 10%-ного р-ра *n*-толуолсульфокислоты в диоксане и 0,1 *мл* спирта, оставляют на 2 часа при 20°, охлаждают, прибавляют р-р 0,2 *г* NaOH в 0,25 *мл* воды и 6 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, оставляют на ~144 часа при 20°, осадок отделяют, промывают водой, кристаллизуют из смеси ацетон-CH_3OH и получают **Iа** ($R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = OH$), т. пл. 272—276°, λ(макс.) 235,5 *mμ* (ε 14,350). К суспензии 1,1 *г* **Iа** в 25 *мл* CH_3COOH прибавляют р-р 0,3 *г* CrO_3 в 15 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* воды, перемешивают 3 часа при

$\sim 20°$, прибавляют CH_3OH (для разложения избытка CrO_3), упаривают в вакууме досуха, остаток промывают водой, перекристаллизовывают из смеси эфир-петр. эфир и получают **Iб** ($R^1 + R^2 = O$, $R^3 = R^4 = H$), т. пл. 205—208,5°, λ(макс.) 250 *мμ* (ε 10,500). К р-ру 5 *г* **Iа** в 50 *мл* пиридина прибавляют 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 16 час. при $\sim 20°$, выливают в ледяную воду, осадок отделяют, промывают водой, кристаллизуют из смеси эфир-петр. эфир и получают **Iв** ($R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = CH_3COO$), т. пл. 161,5—162,5°, $[\alpha]^{20}D$ +73,6° (*c* 1,08; диоксан), λ(макс.) 235 *мμ* (ε 13,350). К суспензии 5,6 *г* **IIб** в 20 *мл* диоксана прибавляют 6 *мл* $CH(OC_2H_5)_3$, 1,8 *мл* 10%-ного р-ра *n*-толуолсульфокислоты в диоксане и 0,3 *мл* спирта, перемешивают 2 часа 45 мин. при $\sim 20°$, прибавляют р-р 0,66 *г* NaOH в 0,5 *мл* воды и 18 *мл* 30%-ной H_2O_2, оставляют на ~ 168 час. при $\sim 20°$, осадок промывают водой, хроматографируют на силикагеле, вымывают смесью этилацетат-C_6H_6 (30 : 70) и получают **Iг** ($R^1 = H$, $R^2 = OH$, $R^3 + R^4 = O$), т. пл. 276—281°, $[\alpha]D$ +155° (*c* 0,94; хлф.), λ(макс.) 231,5 *мμ* (ε 13,030). Аналогично **Iб** получен **Iд** ($R^1 + R^2 = R^3 + R^4 = O$), т. пл. 206—210°, λ(макс.) 245—246 *мμ* (ε 11,130). Аналогично **Iв** получен **Iе** ($R^1 = H$, $R^2 = CH_3COO$, $R^3 + R^4 = O$), т. пл. 227—229°, $[\alpha]D$ +148,5° (*c* 1; хлф.), λ(макс.) 230—231 *мμ* (ε 13,430). Р-р 2 *г* **Iа** в 160 *мл* CH_3OH, содержащем 0,5 *г* KOH, кипятят 1,5 часа, охлаждают, насыщают NaCl, экстрагируют $CHCl_3$, вытяжку промывают насыщ. р-ром NaCl, сушат Na_2SO_4, упаривают в вакууме досуха, остаток кристаллизуют из смеси ацетон-CH_3OH и получают 16α,17α-эпокси-5α-прегнантрион-3,6,20, т. пл. 242—248,5°. С. Окунь

9Л428. $\Delta^{1,5}$-прегнадиены и способ их получения. Nussbaum Alexander L., Oliveto Eugene P. 1,5-pregnadienes and processes for their manufacture. [Schering Corp.]. Пат. США 2908696, 13.10.59.—Соединения общей ф-лы: (I) (R — ацил или H, $R' = H$, $R'' = OH$ или $R' + R'' = O$, $X = H$, Cl, Br, $Z = H$ или алкил, предпочтительно с 1—4 атомами C), обладающие противовоспалительными свойствами и применяемые при лечении ревматич. полиартрита, неподатливой астмы, рассеянной эритаматозной волчанки, обширных смещенных дерматитов и некоторых глазных болезней, вызванных воспалительными процессами, получены из соответствующих 21-эфиров 6R‴-9-X-11-R′,R″-16-Z-$\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17,21-дионов-3,20 (II) ($R''' = Cl$, Br, J, ацетокси-группа, тозил или мезил) действием на них Zn в спирт. среде или Mg в среде эфира или тетрагидрофурана при $\sim 20°$ (если R‴ — галоид или тозил) или при 50—100° (если R‴ — ацетокси- или мезильная группа). **I**, у которых $R = H$, получены омылением соответствующих ацильных производных с помощью к-ты или микробиологич. методом. К р-ру 0,5 *г* **II** ($R''' = Br$, $R = CH_3CO$, $X = Z = H$, $R' + R'' = O$) **IIа** в 150 *мл* абс. спирта прибавляют 25 *мл* воды и 5 *г* Zn пыли, размешивают 8 час. при $\sim 20°$, фильтруют от осадка, упаривают в вакууме досуха, остаток кристаллизуют из ацетона и получают 0,312 *г* **I** ($R = CH_3CO$, $X = Z = H$, $R' + R'' = O$) (**Iа**), т. пл. 214—218°, ε 13,000, $\alpha^{25}D$ +138,4° (диоксан). Гидролиз **Iа**: приготовляют культуру *Flavobacterium dehydrogenans* (коллекция университета Rutgers N 130) размножением организма в среде питательного агара при 30° на свету в течение 1—3 суток, отфильтровывают в стерильных условиях, помещают в стерильную среду с pH 6,8 и содержащую на 1 *л* водопроводной воды: дрожжевого экстракта (Difco) 10 *г*, KH_2PO_4 — 4,48 *г*, Na_2HPO_4 — 4,68 *г* (среду предварительно подвергают обработке в автоклаве при 1 *ат* 20 мин. и охлаждают). Культуру выращивают в аэробных условиях при 33° и постоянном освещении 12—24 час. (аэрацию осуществляют размешиванием или продуванием воздуха), разливают в 10 колб (по 100 *мл* в каждую), прибавляют по 0,2 *г* **Iа**, растворенного в минимальном кол-ве спирта и встряхивают при 30° от 12 до 72 час. (проверка на отсутствие **Iа** хроматографированием на бумаге), реакционную массу объединяют, экстрагируют CH_2Cl_2, упаривают, остаток кристаллизуют из смеси ацетон-гексан и получают 0,62 *г* **I** ($R = X = Z = H$, $R' + R'' = O$ (**Iб**). К р-ру 0,5 *г* 9α-фтор-**IIа** в 10 *мл* тетрагидрофурана прибавляют 4 *г* Mg, кипятят 1 час, охлаждают до $\sim 20°$, прибавляют 25 *мл* 5%-ного водн. р-ра $(NH_4)_2SO_4$, перемешивают 1 час, извлекают $CHCl_3$, экстракт упаривают в вакууме и получают 9α-фтор-**Iа**.

К р-ру 5,2 *г* триацетата $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 в 1,5 *л* CCl_4 прибавляют 2,53 *г* N-бромсукцинимида и 0,075 *г* C_6H_5COOOH, кипятят 0,5 часа, освещая лампой RFL № 2, слегка охлаждают, прибавляют воды, отделяют от водн. слоя, упаривают и получают триацетат **II** [$R' = Br$, $X = Z = R = H$, $R' = H$, $R'' = OH$] (**IIв**). К р-ру 0,2 *г* триацетата **IIв** в 70 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 10 *мл* воды и 2 *г* Zn-пыли, перемешивают 7 час. при $\sim 20°$, фильтруют, упаривают, остаток кристаллизуют из эфира и получают триацетат **Iв**, т. пл. 155—160°, при омылении которого вышеуказанными способами получают **Iв**. 0,507 *г* **IIг** ($R' = Br$, $X = F$, $R' = H$, $R'' = OH$, $R = CH_3CO$, $Z = CH_3$) растворяют в 25 *мл* охлажденного льдом спирта, содержащего 2,5 *мл* воды и 0,065 *г* NaOH, р-р перемешивают в атмосфере N_2 при 0° 15 мин., нейтрализуют CH_3COOH, упаривают в вакууме почти досуха и получают **IIд** [$R' = Br$, $X = F$, $Z = \beta CH_3$, $R' = H$, $R'' = OH$, $R = H$], из которого вышеуказанным способом получают **Iд**. Аналогично получены: 16α-метил-**Iб**, 16β-метил-**Iб**, 16α-метил-**Iв**, 16β-метил-**Iв** и их 9α и 9β хлор, бром и фтор-замещенные. С. Окунь

9Л429. Гидролиз 3-енамина 6α-метил-$\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиендиол-11β,21-она-3. Magerlein Barney J., Thompson John L., Spero George B.). Process for the hydrolysis of the 3-enamine of 6α-methyl-11β,21-dihydroxy-4,17(20)-pregnadien-3-one. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2920085, 05.01.60.—Патентуется способ гидролиза 3-пирролидиленамина 6α-метил-$\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиендиол-11β,21-она-3 (I, II диол) с целью получения II — полупродукта синтеза 21-ацетата 6α-метил-Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20, обладающего высокой противовоспалительной активностью. Р-р 3,7 *г* метилового эфира 6α-метил-$\Delta^{4,17(20)}$-*цис*-прегнадиендион-3,11-карбоновой-21 к-ты, 70 *мг* *n*-толуолсульфокислоты и 1,65 *мл* пирролидина в 75 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, непрерывно отделяя образующуюся воду, р-ритель отгоняют в вакууме, полученный метиловый эфир 3-пирролидил-6-метил-$\Delta^{3,5,17(20)}$-*цис*-прегнатриенон-11-карбоновой-21 к-ты растворяют в 50 *мл* сухого эфира, восстанавливают суспензией 1,2 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира (кипячение 1 час), охлаждают, осаждают неорганич. соли прибавлением 7,5 *мл* этилацетата и 18 *мл* воды, и получают эфирный р-р 3-пирролидил-6-метил-$\Delta^{3,5,17(20)}$-*цис*-прегнатриендиола-11β,21, который отделяют от осадка декантацией, осадок экстрагируют 25 *мл* эфира, экстракт присоединяют к эфирному р-ру, смешивают с р-ром 3 *мл* CH_3COOH в 15 *мл* CH_3OH, прибавляют 37 *мл* 10%-ного NaOH, перемешивают 15 мин.,

прибавляют 40 *мл* воды и отделяют эфирный слой. Водн. слой экстрагируют 40 *мл* эфира, экстракт и эфирный слой промывают разб. HCl, водой, р-ром $NaHCO_3$ и насыщ. р-ром NaCl, сушат Na_2SO_4, отгоняют эфир и получают 1,5 *г* (44%) $\Delta^{4,17(20)}$-*цис*-прегнадиендиол-11β,21-она-3, т. пл. 172—174°, [α]*D* 125° (хлф.).

К. Смирнов

9Л430. Получение $\Delta^{1,4}$-андростадиендиона. Wix György, Albrecht Károly. Eljárás $\Delta^{1,4}$-androsztadiéndion előállítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 146307, 15.03.60.—Три колбы, содержащие по 100 *мл* стерильного субстрата Рихарда, инокулируют суспензией спор *Fusarium caucasicum*, выращенных на косом агаре, и инкубируют при 28° и перемешивании; полученную культуру переносят в 5 *л* питательной среды (pH 6,5) состава (в *г*): 0,25 глюкозы, 30 кукурузного экстракта и 75 пептона; выдерживают 24 часа в аэробных условиях, при 28°, прибавляют р-р 1 *г* Δ^4-андростендиона (I) в 25 *мл* ацетона, через 2 часа прибавляют по 200 *мг* I через каждые 10 мин. (всего 5 *г* I). Мицелий отделяют, промывают водой, промывную воду соединяют с культуральной жидкостью, экстрагируют при 40° $C_2H_4Cl_2$, экстракт промывают 2%-ным р-ром $NaHCO_3$, водой, сушат и выпаривают. Остаток охлаждают до 0° и получают 3,3 *г* $\Delta^{1,4}$-андростадиендиона, т. пл. 141—143°.

С. Розенфельд

9Л431. Способ определения момента оптимальной концентрации $\Delta^{1,4}$-андростадиендиона в культуральной жидкости. Mizsei Antalt, Szabó Antalt, Wix György. Eljárás $\Delta^{1,4}$-androsztadiéndionnak fermentációs közegből történő meghatározására az optimális termelési szint időpontjának megállapítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145921, 31.12.59.— Из культуральной жидкости, содержащей прогестерон в кол-ве 200 γ/*мл*, каждые 30 мин. отбирают 2 *мл*, которые экстрагируют 8 *мл* CCl_4; центрифугируют, 4 *мл* органич. слоя выпаривают на водяной бане, остаток растворяют в 1 *мл* спирта, прибавляют 10 *мл* р-ра J_2 в H_2SO_4 (0,0005 моля J_2 в 1 *л* 24 н. H_2SO_4), кипятят 10 мин. и полученный р-р фотометрируют при λ 520 *mμ*. Приведены кривые зависимости кол-ва $\Delta^{1,4}$-андростадиендиона от продолжительности ферментации.

С. Розенфельд

9Л432. 9α-фтор-5α-22а-спиростаны. Fried Josef, Herz Josef E. 9α-fluoro-5α,22a-spirostanes. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2858308, 28.10.58.—Описан синтез промежуточных продуктов для получения кортизона. HF пропускают 10 мин. при 0° и перемешивании через р-р 2 *г* ацетата 11β,12β-этокси-5α,22а-спиростанола-3β (I), 76 *мл* $CHCl_3$ и 4 *мл* абс. спирта до расслаивания смеси, выдерживают 75 мин. при 0°, нейтрализуют водн. суспензией $NaHCO_3$, органич. слой промывают водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают в вакууме; остаток перекристаллизовывают из $CHCl_3$-спирта и получают очищ. 3-ацетат 9α-фтор-5α, 22а-спиростандиол-3β,12β (II), т. пл. 251—252°, $[\alpha]^{23}D$ −70° (*c* 0,96; хлф.), λ(макс.) 2,69 μ и 5,76 μ. 25 *мг* II в 5 *мл* пиридина и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 18 час. при 25°, р-рители отгоняют, остаток перекристаллизовывают из 95%-ного спирта и получают 12β-ацетат II, т. пл. 257—258°, $[\alpha]^{24}D$ −75° (*c* 0,98; хлф.), λ(макс.) 5,77 μ. Аналогично из 11β,12β-эпокси-5α,22а-спиростанола-3β получают 9α-фтор-5α,22а-спиростандиол-3β,12β (III). Р-р 200 *мг* CrO_3 и 320 *мг* конц. H_2SO_4 в 1 *мл* II, прибавляют при перемешивании к р-ру 1,1 *г* II, прибавляют 1 *мл* спирта и воду, ацетон отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$, промывают водой, разб. $NaHCO_3$, снова водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают в вакууме и получают ацетат 9α-фтор-5α, 22а-спиростанол-3β-она-12 (IV), т. пл. 256—257° (из 95%-ного сп.), $[\alpha]^{23}D$ −24° (*c* 1,16; хлф.), λ(макс.) 5,79; 5,84, 9,49, 10,23, 10,95 и 11,15 μ. Р-р 20 *мг* IV в 2 *мл* 2,5%-ного KOH в CH_3OH кипятят 1 час, разбавляют водой, CH_3OH отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают в вакууме и получают 9(11)-дегидрогекогенин (IV), т. пл. 223—225° (95%-ный спирт). Ацетилированием IV пиридином и $(CH_3CO)_2O$, как указано выше, получают ацетат IV. Гидрированием IV получают ацетат рокогенина, последний окисляют в ацетат гекогенина, который может быть превращен в кортизон.

И. Берлин

9Л433. Способ получения соли щелочного металла эстронсульфата. Price William H. Process for the production of alkali metal estrone sulfate salts. [Parke, Davis & Co.]. Пат. США 2917522, 15.12.59.—Патентуется способ получения с хорошим выходом соли щел. металла эстронсульфата нагреванием 1—2 часа при 70—105° 1 моля эстрона с ⩾1 молем сульфаминовой к-ты в присутствии пиридина с последующей нейтр-цией выделившегося продукта MOH (M — щел. металл) при 20° или ниже (чтобы избежать разложения в-ва), предпочтительно в пиридиновом р-ре. Пример. В 140 *мл* пиридина, нагретого до 90°, вносят при перемешивании смесь 35 *г* эстрона и 37,8 *г* сульфаминовой к-ты, нагревают, продолжая перемешивание, 1,5 часа, охлаждают до 20°, разбавляют 500 *мл* эфира, осадок отфильтровывают, сушат в вакууме; выход 81,45 *г*. Полученный продукт вносят в смесь 580 *мл* 12%-ного KOH с 290 *мл* пиридина, после тщательного перемешивания органич. фазу отделяют и разбавляют 2 *л* эфира. Верхний слой сливают, выделившуюся кристаллич. K-соль экстронсульфата промывают 3 × 1 *л* эфиром, сливают эфир, остаток растирают при 20° в течение часа с 4 *л* CH_3OH, фильтруют, осадок растворяют в 4 *л* CH_3OH, фильтрат отдельно очищают углем и упаривают досуха. Общий выход 36,07 *г*. Аналогичным образом получают Na-соль экстронсульфата. Приведены еще 2 примера. Вместо диэтилового эфира применяют диизопропиловый, нейтр-цию щелочью проводят в метанольном р-ре. Важным условием описанной р-ции является отсутствие необходимости в исключении влаги.

Л. Клейменова

9Л434. Производные 1,11-эпокси-4-метил-$\Delta^{1,3,5(10),9(11)}$-эстратетраена, замещенные в положении 17. Colton Frank B. 17-substituted derivatives of 1,11-epoxy-4-methyl-1,3,5(10),9(11)-estratetraene. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2923709, 2.02.60.—1,11-эпокси-4-метил-$\Delta^{1,3,5(10),9(11)}$-эстратетраена (I), замещ. в положении 17 группами OH, OCO—(низший алкил), $COCH_3$, $COCH_2OH$, $COCH_2OCO$—(низший алкил) или O, получают действием галоидоводородной к-ты, напр. HCl или HBr, предпочтительно при т-ре 50—70°, на соответствующие $\Delta^{1,4}$-андростадиендионы-3,11. В частности, патентуется I-он-17, I-ол-17β,17-ацетат I-ола-17β, 17β-ацетил-I и 17β-(β-оксиацетил)-I. Патентуемые соединения обладают прогестативным действием, а также являются аналгетиками и местноанестезирующими в-вами. Примеры. а) Смесь 2 ч. $\Delta^{1,4}$-андростадиентриона-3,11,17 и 10 ч. 48%-ной HBr нагревают 48 час. при 70°, образующийся осадок фильтруют, промывают небольшим кол-вом конц. HBr, водой и получают I-он-17, т. пл. 159—160° (из ацетона и воды), λ(макс.) 258, 280 и 291 *mμ*. ε соответственно 11 000, 2000 и 1600, [α] + 284° (*c* 0,5%; хлф.). б) К р-ру 2,16 ч. I-она-17 в 120 ч. спирта прибавляют 2 ч. $NaBH_4$ в 40 ч. спирта и 50 ч. воды, оставляют на 40 мин. при 20°, прибавляют воду, фильтруют, промывают водой, кристаллизуют из водн. CH_3OH и получают I-ол-17β. Неочищ. продукт, т. пл. 83—90°. в) Смесь 2 ч. I-ола-17β, 17 ч. уксусного ангидрида и 10 ч. пиридина оставляют на 7 час. при 20°, выливают на лед, осадок фильтруют, промывают водой, кристаллизуют из водн. CH_3OH и из смеси ацетона и петр. эфира и получают 17-ацетат I-ола-17β, λ(макс.) 258, 281 и 292 *mμ*, ε соответственно 11 600, 2200 и 1600. Аналогично получают 17-пропионат I-ола-17β. г) Смесь 5 ч. $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриона-

3,11,20 и 50 ч. конц. HCl нагревают 2 дня при 60°, осадок фильтруют, промывают конц. HCl, водой, кристаллизуют из CH_3OH и получают 17β-ацетил-I, т. пл. 181—183°, λ(макс.) 258,5, 280 и 292 *мμ*, ε соответственно 11 200, 2100 и 1600. Нагреванием маточного р-ра еще 1 день при 60° и разбавлением водой получают добавочное кол-во продукта. д) Смесь 1 ч. $\Delta^{1,4}$-прегнадиенол-21-триона-3,11,20 и 10 ч. конц. HCl нагревают 3 дня при 50°, фильтруют, промывают водой, кристаллизуют из CH_3OH и воды и получают продукт с λ(макс.) 285, 280 и 292 *мμ*, ε соответственно 11 500, 2000 и 1600. е) Смесь 1 ч. 17β-(β-оксиацетил)-I, 5 ч. уксусного ангидрида и 5 ч. пиридина оставляют на 2 часа при 20° и выливают в ледяную воду. Осадок промывают водой и получают 17β-(β-ацетоксиацетил)-I, λ(макс.) 258, 281 и 292 *мμ*, ε соответственно 11 300, 2100 и 1500. Аналогично получают 17β-(β-пропионилоксиацетил)-I. **Ю. Вендельштейн**

9Л435. **Получение ацеталей и кеталей активного вещества надпочечников.** Reichstein Tadeus, Wettstein Albert, Neher Robert. Verfahren zur Herstellung von Acetalen und Ketalen eines neuen Wirkstoffes aus Nebennieren. Швейц. пат. 334136, 31.12.58.—Патентуется способ превращения альдостерона (I) в 18,11,21-ацеталь, 18,11-полуацеталь, 3-кеталь и 18-тиоацеталь, применяемые в фармации. 3 *мг* I растворяют в 1,2 *мл* 0,5 н. HCl, оставляют на 48 час. при 20°, экстрагируют смесью $CHCl_3$-эфир (1 : 3), экстракт промывают разб. $KHCO_3$, сушат Na_2SO_4, концентрируют в вакууме, хроматографируют на 0,1 *г* Al_2O_3, не содержащей щелочи, вымывают петр. эфиром-C_6H_6 (1 : 1), C_6H_6, C_6H_6-эфиром (1 : 1) и этилацетатом; последний элюат очищают сублимацией, кристаллизацией из эфира и получают 18,11,21-ацеталь I (II), т. пл. 196—206° λ(макс.) 240 *мμ*. Смесь 9 *мг* II, 9 *мг* этиленгликоля, 0,1 *мг* моногидрата *n*-толуолсульфокислоты и 20 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа, охлаждают, промывают $KHCO_3$, экстрагируют C_6H_6, экстракт сушат Na_2SO_4, концентрируют в вакууме, очищают хроматографией на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-петр. эф. и получают 3-этиленкеталь II (III). III нагревают с разб. CH_3COOH и получают II. Охлажденную смесь 7,8 *г* III и 2,72 *мг* $ZnCl_2$ обрабатывают 0,02 *мл* CH_3SH и несколькими каплями CCl_4, оставляют на 4 часа при —10°, разбавляют CCl_4, промывают разб. Na_2CO_3 и водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают досуха в вакууме и получают неочищ. диметилтиоацеталь 3,3-этилендиокси-20-оксо - Δ^5 - прегнендиол-11β, 21-она-18 (IV). IV растворяют в нескольких каплях спирта, обрабатывают 5,44 *мг* $HgCl_2$, оставляют на 1 час, нагревают до 70°, фильтруют, охлаждают, фильтрат насыщают H_2S, фильтруют, осадок промывают спиртом, фильтрат и промывные воды обрабатывают небольшим кол-вом Ag_2CO_3, концентрируют в вакууме при ~20°, остаток растворяют в $CHCl_3$-эфире, промывают водой, сушат Na_2SO_4, выпаривают в вакууме и получают 18-метилтиоацеталь (O^{11}, S^{18}) 3,3-этилендиокси-18,20-диоксо-Δ^5-прегнендиола-11β, 21 (V). При нагревании V с разб. CH_3COOH получают 18-тиоацеталь-(O^{11}, S^{18})-I (VI), λ(макс.) 240 *мμ*. Р-цией V с $HgCl_2$ и $CdCO_3$ в ацетоне получают этиленкеталь I, аналогично из VI получают I. И. Берлин

9Л436. **Питательная среда и способ культивирования микроорганизмов.** Sobotka Harry, Hutner Seymour H., Baker Herman Medium and method for the mass culture of microorganisms. [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2844515, 22.07.58.—Мезофильный штамм *Bacteria circulans* культивируют в питательной среде, состоящей из (*г*): KH_2PO_4 0,05, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,02, молибдат аммония 0,001, металлы 1,5, NH_4Cl 0,12, $CaCl_2$ 0,001, *транс*-аконитовая к-та 0,5, триэтаноламин 1,0, дистил. воды до 100 *мл* (pH 6,0). К 100 *мл* питательной среды прибавляют 0,5 *г* глюкозы или глюконата. 0,2 *мг*% хлоргидрата тиамина, 0,5 γ биотина и 5 γ рибофлавина и получают развитие бактерий, определяемое нефелометрически в условных единицах 0,75—0,95. И. Берлин

9Л437. **Повышение выхода антибиотиков, производимых актиномицетами.** Bělík Eduard, Doskočil Jiří, Hoffman Josef. Způsob zvyšování produkce přifermentační výrobě antibiotik produkovaných aktinomycetami. Чехосл. пат. 90916, 15.07.59.—В культуральную среду вводят наряду с продуктивным штаммом чистую культуру другого штамма микроорганизмов вида *Escherichia coli, Bacillus subtilis*, который стимулирует продуктивность производительного штамма. Культуральную среду состава (в %): картофельного крахмала 3, кукурузного экстракта (60% сухих в-в) 0,8, $(NH_4)_2SO_4$ 0,6%, $CaCO_3$ 0,5, NaCl 0,5 стерилизуют 10 мин. при 120° (pH 6,6—6,7). 10 *л* среды инокулируют 1 *л* 36-часовой культуры вида *Streptomyces aureofaciens*, содержащей 550 *мг/мл* хлортетрациклина и 80 *мл* 12-часовой культуры вида *E. coli*, разведенной питательной средой состава (в %): глюкозы 0,8, $(NH_4)_2$ 0,3, NaH_2PO_4 0,05, Na_2HPO_4 0,3. После 70 час. ферментации получают антибиотик в кол-ве 2250 γ/*мл*, выход 1879 *μг/мл*. В контрольном опыте с применением культуры *S. aureofaciens* выход антибиотика составлял 1879 γ/*мл*. З. Смелый

9Л438. **Получение малорастворимых солей пенициллинов.** Vondráček Miloslav, Herold Miloš, Toscani Vladimír. Způsob přípravy málo rozpustných solí biosyntetických penicilinu. Чехосл. пат. 92393, 15.10.59.—Соли пенициллинов (П) с органич. аминосоединениями (А), отличающиеся повышенной устойчивостью в кислой среде, получают р-цией П, имеющих в боковой цепи радикал $NHOC(CH_2)_n$—X—R (R — замещ. ароматич. радикал, X = S, O или NH, *n* = 1,2) с соответствующим амином. Получены соли V-П (приведены амин и т. пл. в °C соли): дибензилэтилендиамин, 103,6; дициклогексилэтилендиамин, 155—157; дибензиламин, 85—89. Осаждение проводят из водн. р-ра соли П водн. р-ром соли амина или на свободную к-ту П действуют свободным основанием амина в среде органич. р-рителя. Для уменьшения растворимости аминной соли П добавляют смешивающийся с водой органич. р-ритель (формамид, аллилформамид, эфиры гликоля). Т. Зварова

9Л439. **Пенициллиновые соли аминогуанидинов.** Taylor Alan. Penicillin salts of aminoguanidines. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 810569, 18.03.59.—Патентуются соли пенициллина (I пенициллин) с аминогуанидинами ф-лы RNHC=NHNHNH$_2$ (II) (R — арил или замещ. арил), применяемые в медицине. Смесь 3,85 *г* дихлоргидрата II (R=2,4-$Cl_2C_6H_3$) (IIa), 200 *г* воды и 27 *г* 1 н. NaOH экстрагируют 100 *г* эфира, экстракт сушат Na_2SO_4, фильтруют, к фильтрату прибавляют р-р I-G к-ты (из 9,5 *г* N-этилгексаметиленимина I-G) в 50 *г* $CHCl_3$, прибавляют эфир, фильтруют, осадок растворяют в $C_2H_4Cl_2$ и получают соль I-G и IIa, т. пл. 142—144°, $[\alpha]^{20}D$ +105 (с 1; хлф.). Получены также соли I-V с II (приведены R, т. пл. в °C, т-ра, в скобках указана конц-ия и р-ритель): 2,4-Cl_2-C_6H_3, 80, +95°, 20, (1; хлф.); 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 152—153, +152°, 20, (1; CH_3OH); 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 155—156 (разл.), + 151°, 20 (1; CH_3OH); 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 152—154, +139°, 20, (1,5; CH_3OH); 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, 130—132 (разл.), +114°, 22 (1; CH_3OH); 2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, 158—159 (разл.), +128°, 20 (0,8; хлф); И. Берлин

9Л440. **Получение растворимых солей антибиотиков с пониженной токсичностью и увеличенным сродством к лимфатической системе** Hoffman Josef, Málek Prokop, Herold Miloš, Čapková Jiřina, Heřmanský Miroslav, Vondráček Miloslav. Způsob přípravy rozpustných solí basických antibiotik se sníženou toxicitou a zvýšenou afinitou k lymfatickému systému. Чехосл. пат. 90938, 15.07.59.—70 *г*

стерильного тонкоизмельченного комплексного соединения стрептомицина в $CaCl_2$ активностью 740 *ед/мг* смешивают с 96 *г* сухого стерильного тонкоизмельченного полиметакрилата Na. Водн. р-р полученного препарата в 5 раз менее токсичен, чем исходный продукт

З. Смелый

9Л441. Получение дигидрострептомицина. Stopsach Heinz. Verfahren zur Herstellung von Dihydrostreptomycin. Пат. ГДР 16962, 27.05.59.—1,5 *мл* р-ра соли Pt^{++}, содержащей 30 *мл* Pt, перемешивают с 3 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 10 *мл* воды, медленно прибавляют по каплям при перемешивании к кипящему р-ру 0,75 *мл* $Ba(OH)_2$ в 15 *мл* воды, осадок отделяют, промывают водой до нейтр. р-ции, суспендируют в р-ре 3 *г* сульфата стрептомицина в 30 *мл* воды и гидрируют 1 час при 20° и атмосферном давлении.

М. Старосельская

9Л442. Способ получения новых терапевтически активных эфиров хлорамфеникола. Gansau Gerhard, Haack Erich, Heimberger Werner, Stoeck Georg. Verfahren zur Herstellung neuer therapeutisch wirksamer Ester des Chloramphenicols. [C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1036865, 24.09.59.—Патентуемые соединения общей ф-лы $n\text{-}O_2NC_6H_4CH(OR')CH(NHOCCHCl_2)CH_2OR$ (I) (R — остаток О-ацилированной α-оксикарбоновой к-ты; R' = R или R' = H) получают р-цией хлорамфеникола (II) с 1 или 2 молями ацилированной при OH-группе α-оксикарбоновой к-ты или ее функционального производного. Новые эфиры с высокомолекулярным ацильным остатком (с 10—20 атомами C) не имеют вкуса и чрезвычайно легко и полностью расщепляются ферментами организма, что облегчает их пероральное применение, особенно в педиатрии. Для парентерального применения предпочтительны I с низкомолекулярным ацильным остатком. Так напр., при инъекциях ацетилгликолат II дает такие же конц-ии II в плазме, как 2—4-кратные дозы кристаллич. суспензии II. Примеры. а) Смесь 20,3 *г* II, 7,5 *г* пиридина и 31 *мл* этиленхлорида (ЭХ) нагревают при 65° до растворения II, медленно прибавляют 25 *г* хлорангидрида стеароилоксиуксусной к-ты (III) в 42 *мл* ЭХ и нагревают 1 час при 65°. Охлаждают до 20°, промывают 2 × 250 *мл* 0,1 н. HCl, 250 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$ и водой, ЭХ отгоняют в вакууме при 40°, остаток (40,25 *г*) растворяют в 10 *мл* гексана и оставляют на 2 дня в холодильнике. Кристаллы фильтруют, сушат и получают 25,5 *г* (62,8% теоретич.) 3-моностеароилгликолата II (IV), т. пл. 74—76°. Из маточного р-ра получают в качестве 1-й фракции 10 *г* (24,6%) IV с т. пл. 74—76°, в качестве 2-й фракции (при охлаждении до —80°) 4,2 *г* продукта с т. пл. 40—43°. Аналогично из 95 *г* II, 35 *г* пиридина в 250 *мл* ЭХ и 44,4 *г* ацетоксиацетилхлорида в 100 *мл* ЭХ получают 124,3 *г* (99,8%) 3-моноацетилгликолата II, т. пл. 86—88°, $[\alpha]^{20}D$ 0° [в этилацетате (ЭА)]. б) К суспензии 323,1 *г* II в 1 *л* ЭХ и 118,7 *г* пиридина прибавляют 10 час. при размешивании и 5—10° 332,9 *г* хлорангидрида пальмитоилгликолевой к-ты (V) в 1,8 *л* ЭХ. Реакционную смесь обрабатывают аналогично примеру (а) и получают 554 *г* продукта, для удаления из которого диэфира размешивают с 1,9 *л* бензина, т. кип. 50—70°, и 100 *мл* ЭХ, фильтруют, промывают бензином и получают 432,5 *г* 3-монопальмитоилгликолата II (VI), т. пл. 63—66°; после кристаллизации из диизопропилового эфира, выход VI 372 *г*, т. пл. 66—68°, $[\alpha]^{20}D$ 0° (2%; ЭА). Хроматография на бумаге показывает однородность VI. При повторном разделении моно- и диэфира из маточного р-ра можно получить еще 10—20% VI. Аналогично примерам (а) и (б) получены (указаны исходные в-ва, их кол-ва в *г*, продолжительность прибавления хлорангидридов и т-ра, продолжительность р-ции и т-ра, полученный продукт, выход в *г*, т. пл. в °C, другие константы; все р-ции проведены в среде ЭХ в присутствии пиридина; в скобках приведены дополнительные данные): II, 53,2, хлорангидрид ацетилгликолевой к-ты, 50, 1 час при 30°, —, 1,3-диацетилгликолат II, масло (хроматографически однороден, содержание II 61,8%); II, 323,1, хлорангидрид бутирилгликолевой к-ты (VII), 164,6, 15 час. при 5—10°, —, 3-монобутирилгликолат II, 278, 94—96 (из ЭХ и *втор*-бутанола) (хроматографически однороден); II, 323,1, VII, 329,2, 1 час при 30°, 1 час при 30°, 1,3-дибутирилгликолат II, 538, 2, масло (после обработки ацетоном и углем и перегонки хроматографически однороден); II, 30, 5, хлорангидрид циннамоилгликолевой к-ты, 25, при 20°, 1 час при 60°, 3-циннамоилгликолат II, 34 140—141 (из ЭА-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +29,9° (*с* 3,991; сп.), $[\alpha]^{20}D$ +13,7° (*с* 4,213; ЭА); II, 18, 75, хлорангидрид стеароилмолочной к-ты, 21, 7, 30 мин. при 5°, 1 час при 45°, 3-стероиллактат II, 30, 68—71 (из ЭА-петр. эф.), $[\alpha]^{23,5}D$ —3,42 (*с* 4,002; ЭА). в) К р-ру 14,15 *г* II в 100 *мл* абс. ЭА прибавляют при охлаждении и размешивании р-р 19,1 *г* хлорангидрида стеароилминдальной к-ты в 50 *мл* абс. ЭА. При 20° прибавляют 10 мин. 3,46 *г* пиридина в 10 *мл* ЭА, размешивают 30 мин. при 20° и 30 мин. при 50°, обрабатывают по примеру (а) и получают чистый 3-стеароилманделат II, т. пл. 90—93° (из ЭА-лигроина), $[\alpha]^{24}D$ +42,4° (*с* 3,045; сп.), $[\alpha]^{25}D$ +29,1° (*с* 3,042; ЭА). Исходный III получают прибавлением к 12,5 *г* нагретого до 50° тионилхлорида (VIII) 23,2 *г* стеароилоксиуксусной к-ты, т. пл. 88—90°, размешиванием 17,5 час. при 45—50° и отгонкой в вакууме избытка VIII. Остаток дважды растворяют в 150 *мл* чистого сухого C_6H_6, выпаривают досуха и получают 25,2 *г* III. Аналогично из 238 *г* VIII и 146,1 *г* бутирилгликолевой к-ты, т. кип. 108°/2 *мм* (10—15 час. при 45—50°) получают 152 *г* VII, т. кип. 85°/13 *мм*; из 238 *г* VIII и 314,5 пальмитоилгликолевой к-ты получают 332,9 *г* V.

Ю. Вендельштейн

9Л443. Способ получения новых терапевтически активных эфиров хлорамфеникола. Budka Heinz Günter, Gansau Gerhard, Haack Erich, Stoeck Georg. Verfahren zur Herstellung neuer therapeutisch wirksamer Ester des Chloramphenicols. [C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1044108, 15.10.59.—В дополнение к пат. ФРГ 1036865 (см. реф. 9Л442) для получения эфиров хлорамфеникола (I хлорамфеникол) патентуется замена ацилированных при OH-групп α-оксикарбоновых к-т или их функциональных производных ацилированными при меркаптиле α-меркаптокарбоновыми к-тами или их функциональными производными. По своим свойствам новые эфиры I сходны с таковыми пат. 1036865 и обладают особенно высоким протрагирующим действием. Примеры. а) К суспензии 323,1 *г* I в 1 *л* этиленхлорида и 118,7 *г* пиридина прибавляют 20 час. при 5° и размешивании р-р 152,6 *г* хлорангидрида ацетилтиогликолевой к-ты в 1,5 *л* этиленхлорида, размешивают 1 час, разбавляют 2 *л* этиленхлорида, промывают 2 × 3 *л* 0,1 н. HCl, 2 *л* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$ и 2 × 3 *л* воды. Фильтруют через Na_2SO_4 и выпаривают досуха в вакууме при 35°. Получают 404 *г* (92% теоретич.) моно 3-ацетилтиогликолата I (II), который растворяют при 60° в этилацетате, выпаривают до начала кристаллизации и оставляют на 5 час. при 20°; фильтруют, сушат при 50° и получают 310,2 *г* (70,6%) II, т. пл. 147—148°, $[\alpha]^{20}D$ +12,5° (*с* 2%; этилацетат); из маточного р-ра получают еще 10—15% II. Хроматография на бумаге показывает однородность II. б) В 55,7 *г* $SOCl_2$ медленно вносят при 65° 82,35 *г* стеароилтиогликолевой к-ты (III), т. пл. 84—86°, оставляют на 16 час. при 45—50°, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, остаток дважды обрабатывают C_6H_6 (по 50 *мл*), выпаривают досуха и получают 86,5 *г* (99,8%) хлорангидрида III (IV). К суспензии 74,2 *г* I в 233 *мл* этиленхлорида и 27,23 *г* пиридина прибавляют 15 час. при 15° р-р 86,6 *г* IV в 433 *мл* этиленхлорида, размешивают 1 час, промывают 2 × 1 *л* 0,1 н. HCl, 1 *л* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, 2 × 1 *л* воды, сушат Na_2SO_4, выпаривают до постоянного веса при 40°,

остаток (135 *г*, 87,5%) растворяют в 100 *мл* эфира, фильтруют и прибавляют 700 *мл* бензина (т. кип. 50—70°), оставляют кристаллизоваться на ночь, фильтруют, промывают бензином, перекристаллизовывают из 2,5-кратного кол-ва диизопропилового эфира и получают 91,4 *г* (59,8%) 3-эфира I и III т. пл. 68—70°, $[\alpha]^{20}D$ +7° (*с* 2; этилацетат). Из маточных р-ров выделяют еще 15—20% эфира (подтверждено хроматографией на бумаге). Ю. Вендельштейн

9Л444. **Получение производных цефалоспорина С.** Abraham Edward Penley, Newton Guy Geoffrey Frederick. A process for the production of derivatives of cephalosporin C. [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 847375, 7.09.60.—Химическим расщеплением антибиотика цефалоспорина С (I) получены аминосоединения, частично превосходящие I по антимикробной активности и являющиеся исходными продуктами синтеза ряда терапевтич. препаратов. 50 *мг* (8 *ед/мг*) Na-соли I растворяют в 3%-ном водн. р-ре $NaHCO_3$, добавляют 2 капли 0,1 н. NaOH, доводят до рН 8,5, добавляют 1 *мл* ацетона, охлаждают на льду, вводят в течение 5 мин. р-р 16 *мг* C_6H_5COCl в 2 *мл* ацетона, перемешивают в течение 20 мин., охлаждение прекращают, перемешивают 10 мин., добавляют 1 н. HCl до рН 6,5, ацетон отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 1 н. HCl до рН 3,6, взбалтывают с *н*-C_4H_9OH (2 × 50 *мл*) и *н*-C_4H_9OH отгоняют в вакууме. Остаток (37,3 *мг*), растворяют в 1 *мл* спирта, добавляют 1 *мл* воды, подщелачивают 0,1 н. NaOH до рН 7,0, выпаривают в вакууме и получают аморфную Na-соль, вдвое превышающую I по активности по отношению к *Staphylococcus aureus*. Г. Белый

9Л445. **Способ выделения канамицина.** Умэдзава Хамао, Кавати Сохэй. [Мэйдзи сэйка кабусики кайся]. Японск. пат. 1549, 1.03.60.—Для выделения антибиотика канамицина (I) культуральный р-р пропускают для абсорбции I через катионит, а затем вымывают водн. NH_3. 3800 *мл* культурального р-ра, содержащего 500 *ед/мл* I, а всего 1,9 *г* активного I, устанавливают р-ром NaOH на рН 5,8, абсорбируют на колонке, наполненной амберлитом IRC-50 (диам. 2,2 *см*, высота слоя 50 *см*), промывают ~4 *л* воды и вымывают порциями по 50 *мл* 2%-ного NH_3. Собирают 2- и 3-ю фракции, содержащие 1,84 *г* активного I, упаривают до 24 *мл*, прибавляют 120 *мл* метанольного р-ра H_2SO_4 до рН 2, осадок отфильтровывают, промывают CH_3OH и сушат, получают 4,75 *г* сульфата I (содержание активного в-ва 1,72 *г*), выход 90,5%. Приведены еще 5 аналогичных примеров. С. Петрова

9Л446. **Способ получения антибиотика.** Симидзу Кунимицу, Иватарэ Коити. [Иватарэ Коити]. Японск. пат. 3220, 30.04.59.—Дибромсаркомицин (I) получают бромированием Br_2 саркомицина (II). Водн. р-р Na-соли II подкисляют H_2SO_4 до рН 2, извлекают этилацетатом (ЭА), получают 2 *л* ЭА р-ра, содержащего 133 *мг/мл* II, очищают хроматографией, получают 2,8 *л* ЭА р-ра (86 *мг/мл* II), упаривают в вакууме до 430 *мл*, получают ЭА р-р, содержащий 520 *мг/мл* II. Этот р-р охлаждают до 0—5°, бромируют Br_2, упаривают в вакууме при < 20° до 150 *мл*, оставляют 16 час. стоять, отфильтровывают и из C_6H_6 кристаллизуют I, т. пл. 129,5—130,5°, $[\alpha]^{27}D$ +22,9° (*с* 0,84; хлф.). С. Петрова

9Л447. **Амфотерицин В, его получение и соли.** Dutcher James D., Gold William, Pagano Joseph F., Vandeputte John. Amphotericin B, its production, and its salts. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2908611, 13.10.59.—Патентуются новые антибиотики, амфотерицин А (I), т. пл. 210° (разл.), $[\alpha]^{24}D$ +163° (пиридин), +93° (CH_3COOH), +136° (диметилформамид), +28° (0,1 н. HCl в CH_3OH), и амфотерицин В (II), $[\alpha]^{24}D$ +238° (диметилформамид), —52,2° (0,1 н. HCl в CH_3OH), их соли с основаниями и к-тами, а также способ получения I и II при помощи культуры *Streptomyces nodosus*. Стерильную среду (100 *мл*), содержащую 3% питательной смеси Стейли 4S, 2% глюкозы, 0,0005% $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,1% $CaCO_3$ (рН 7—7,2), инокулируют микроорганизмом, ферментируют 72 часа при 25°, 10 *мл* культуры переносят в 480 *мл* среды того же состава и ферментируют 48 час. при 25°. Полученную таким образом вегетативную культуру переносят в 12 *л* среды, содержащей 3% питательной смеси Стейли 4S, 2% глюкозы, 0,25% $CaCO_3$, 0,1% NaCl и 0,0005% $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, и ферментируют в аэробных условиях при размешивании и т-ре 25° в течение 144 час. Аналогичный результат получают на среде, состоящей из 1 *л* дистил. воды, 10 *г* соевой муки, 10 *г* картофеля, 10 *г* глюкозы, 1 *г* $CaCO_3$ и 10 *мл* 0,05%-ного р-ра $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; продолжительность ферментации 5 дней. Полученную указанным образом ферментированную среду в целях извлечения антибиотиков обрабатывают одним из описанных ниже способов: а) прибавляют 0,8—1,7 объема изопропанола, подкисляют H_2SO_4 до рН 2, размешивают 30 мин., фильтруют, р-р нейтрализуют NaOH до рН 7, отгоняют изопропанол в вакууме при т-ре ⩽ 35° и оставляют на ночь в рефрижераторе; получают смесь I и II, выход 40% (по биологич. испытанию); б) к 9,4 *л* ферментированной среды прибавляют 2,35 *л* бутанола, подкисляют H_2SO_4 до рН 2, размешивают 30 мин., фильтруют и бутанольный слой упаривают в вакууме при т-ре ⩽ 35°; получают смесь I и II, выход 22%; в) мицелий, выделенный фильтрацией из 1 *л* среды, размешивают с 0,2 *л* *н*-пропанола, подкисляют H_2SO_4 до рН 2—3, оставляют на ночь в рефрижераторе, центрифугируют, мицелий извлекают еще 3 раза *н*-пропанолом (по 100 *мл*), объединенную вытяжку упаривают в вакууме до 130 *мл* и центрифугируют; получают 1,114 *г* осадка; 820 *мг* последнего растворяют при нагревании в смеси 80 *мл* бутанола и 16 *мл* CH_3OH, прибавляя одновременно 80 *мл* воды, к р-ру прибавляют 48 *мл* гексана и оставляют на ночь при ~20°; получают кристаллич. смесь I и II; г) к 0,5 *л* среды прибавляют 0,5 *л* изопропанола, подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH до рН 10,5, размешивают 30 мин., фильтруют, р-р нейтрализуют 20%-ной H_2SO_4 до рН 7, отгоняют изопропанол в вакууме при т-ре ⩽ 35° и оставляют на ночь; получают смесь I и II, выход 77%. Полученную в последнем опыте смесь размешивают с 20-кратным (по объему) кол-вом диметилформамида, подкисляют конц. HCl до рН 7, размешивают 30 мин., фильтруют, к фильтрату прибавляют 1 объем CH_3OH и 1 объем воды и оставляют на ночь при рН 4,5; получают смесь, содержащую 85—90% II и 5—10% I (продукт А). Маточный р-р после отделения продукта А подщелачивают NaOH до рН 8, прибавляют 3-кратный объем воды и оставляют на ночь; получают смесь, содержащую 80—85% I и 5—10% II (продукт Б). Суммарный выход I и II равен 90—95%. Продукт А размешивают 30 мин. при рН 2 со 100-кратным объемом 70%-ного водн. изопропанола, фильтруют, фильтрат нагревают до 45°, подщелачивают NaOH до рН 5, медленно охлаждают до ~20° и оставляют на ночь; получают чистый II, выход 50%. Продукт В размешивают 1 час с 20-кратным объемом диметилформамида, фильтруют, фильтрат прибавляют к равному объему 50%-ного водн. CH_3OH и оставляют на ночь; получают чистый I, выход 70—80%. К суспензии I в CH_3OH (при конц-ии 250 000 ед. в 1 *мл* по отношению к *Saccharomyces cerevisiae*) прибавляют 2 *экв* 1 н. р-ра NaOH в CH_3OH, размешивают до растворения (15 мин.), фильтруют и к р-ру прибавляют 10 объемов ацетона; получают Na-соль I, выход 90%. Аналогично получают другие щел. соли I и II или их смеси. К р-ру 1 *г* I или II (или их смеси) в 25 *мл* диметилформамида прибавляют эквивалентное кол-во конц. HCl, фильтруют и разбавляют 10-кратным объемом ацетона; получают хлоргидрат I или II (или их смеси), выход 90%. К р-ру 1 *г* I или II

(или их смеси) в 20-кратном объеме 1%-ного р-ра $CaCl_2$ в CH_3OH прибавляют после фильтрации 5-кратный объем ацетона; получают комплекс I или II (или их смеси) с $CaCl_2$. Антибиотики обладают противогрибковым действием по отношению к *Saccharomyces cerevisiae, Aspergillus fumigatus, A. niger, Penicillium notatum, Ceratostomella ulmi, Candida albicans, Trichophyton mentagrophytes, Microsporum audouini, M. canis, Botrytis tulipae, Rhodotorula glutinis, Fusarium bulbigenium.* Приведены данные о морфологии и физиологии *S. nodosus,* а также УФ- и ИК-спектры I и II. А. Травин

9Л448. **Способ получения новых антибиотиков.** Gäumann Ernst, Prelog Vladimir. Verfahren zur Herstellung eines neuen Antibiotikums. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 334468, 15.01.59.—Патентуется способ получения форомацидина (I) ($C_{21}H_{37-39}O_7N$) т. пл. 126—128°, $[\alpha]^{20}D$ —56,2 (*c* 0,51, хлф.), λ(макс.) 231 *mμ* (сп.), обладающего широким спектром бактериостатич. активности. Питательную среду состава (в *г*): 10 неочищ. глюкозы, 10 фильтрата спирт. барды, 5 NaCl, 1 $NaNO_3$ и 10 $CaCO_3$ в 1 *л* воды доводят до pH 7,8, стерилизуют 20—30 мин. при 1 *ат*, инокулируют 10%-ной суспензией спор *Streptomyces* A8703, выдерживают 48 час. при перемешивании, аэрации и 27° и фильтруют. 150 *л* фильтрата экстрагируют при pH 8,5 90 *л* этилацетата, экстракт концентрируют до ~2 *л*, остаток перемешивают с 0,5 н. CH_3COOH (8 × 100 *мл*), кислый р-р подщелачивают конц. NaOH, экстрагируют этилацетатом (5 × 100 *мл*), р-ры объединяют, промывают, сушат Na_2SO_4 и концентрируют в вакууме при 40°; 1,18 *г* остатка фракционируют в противоточном экстракторе $CHCl_3$ и 0,2 н. цитратного буферного р-ра (pH 5,0). После соответствующей переработки соответствующих фракций получают 164 *мг* I, который перекристаллизовывают из C_6H_6-петр. эфира. И. Берлин

9Л449. **Способ получения нового противоопухолевого антибиотика — плюрамицина.** Умэдзава Хамао, Такэути Томио, Маэда Кэндзи, Оками Иосиро, Нитта Кадзуо. [Бисэйбуцу кагаку кэнкюдзё]. Японск. пат. 7598, 29.08.59.—Плюрамицин (I) получают культивированием в питательной среде *Streptomyces pluricolorescens.* В 180 *л* питательной среды, содержащей соевой муки 0,5%, пептона 0,25% и мясного экстракта 0,25%, культивируют *S. pluricolorescens* в течение 70 час. при 28 ± 2°, и продувании воздуха со скоростью 200 *л/мин* при перемешивании 200 об/мин. и pH > 7,8, мицелий центрифугируют, культуральный р-р устанавливают на pH 7,8, извлекают 160 *л* этилацетата, экстракт упаривают в вакууме при 35—40° до 150 *мл*, прибавляют 1500 *мл* петр. эфира, осадок отфильтровывают и сушат, получают 4,5 *г* I. При дальнейшей очистке I разделяют на плюрамицин А и плюрамицин В, свойства которых приведены. С. Петрова

9Л450. **Способ получения плюрамицина А.** Такэути Томио, Оками Иосиро, Нитта Кадзуо, Маэда Кэндзи. [Умэдзава Хамао]. Японск. пат. 7599, 29.08.59.—Культивированием в питательной среде *Streptomyces pluricolorescens* получают и соответствующей обработкой выделяют плюрамицин А (I). *S. pluricolorescens* культивируют в течение 72 час. при pH 8 в 150 *л* питательной среды, содержащей глюкозы 2%, соевой муки 1%, мясного экстракта 0,5% и $NaNO_3$ 0,2%, мицелий отфильтровывают, культуральную жидкость при pH 8 извлекают 150 *л* этилацетата (ЭА), экстракт упаривают в вакууме при < 40° до 150 *мл*, прибавляют 700 *мл* петр. эфира и отделяют нижний слой — 29 *г* сиропообразной жидкости, содержащей I. Эту жидкость растворяют в 120 *мл* ЭА, пропускают через колонку (диам. 3 *см*), наполненную 120 *г* Al_2O_3, и вымывают ЭА. Первая фракция (130 *мл*) не содержит активных в-в, вторую фракцию (256 *мл*) упаривают в вакууме и получают 16 *г* сиропообразной жидкости. 9,35 *г* последней растворяют в 30 *мл* ЭА, нейтрализуют 30 *мл* 1%-ного фосфатного буферного р-ра pH 6,55, отделяют ЭА слой и упариванием его получают 8,77 *г*; 2,1 *г* полученного в-ва (сиропоподобного) растворяют в 20 *мл* ЭА, прибавляют 20 *мл* 1%-ного фосфатного буферного р-ра pH 5,3 и отделяют р-р I в фосфатном буфере (плюрамицин В остается в ЭА слое), водн. слой отделяют, устанавливают на pH 7,5, извлекают ЭА и удалением р-рителя выделяют 88 *мг* I, который кристаллизуют из спирта (оранжевые до темно-красных призмы или иглы, обесцвечивающиеся при 182—184°), размягчается при 214° и не плавится полностью до 250°, λ(макс.) 245 и 265—270 *mμ* ($E^{1\%}_{1\,см}$ 672 и 430, в сп.), $[\alpha]^{2}D$ +264° (сп.). Приведены еще 4 аналогичных примера. I растворим в CH_3OH, C_2H_5OH, ацетоне, $CHCl_3$, ЭА, бутилацетате, C_6H_6, и этилцеллозольве; плохо растворим в эфире и гексане; нерастворим в петр. эфире. Приведены кривая спектра поглощения в ИК-области, данные о характерных р-циях, активности против рака Эрлиха и действии I на микроорганизмы. С. Петрова

9Л451. **Способ получения плюрамицина В.** Гаэкути Томио, Маэда Кэндзи, Оками Иосиро, Нитта Кадзуо. [Умэдзава Хамао]. Японск. пат. 7600, 29.08.59.—При культивировании в питательной среде *Streptomyces pluricolorescens* получают и соответствующей обработкой выделяют плюрамицин В (I). Культивирование *S. pluricolorescens* и дальнейшее выделение и разделение плюрамицина А (II) и I ведут, как указано в японск. пат. 7599 (см. реф. 9Л450). Этилацетатный слой, содержащий I, отделяют от фосфатного буферного р-ра, испаряют этилацетат и в остатке получают I, сиропообразное масло, растворимое аналогично II. Приведены данные об активности I против рака Эрлиха и действии на микроорганизмы. С. П.

9Л452. **Выделение релаксина с применением ледяной уксусной кислоты.** Cohen Herman. Process for the isolation of relaxin using glacial acetic acid. [Princeton Labs, Inc.]. Пат. США 2930737, 29.03.60.—Измельченные ткани яичников животных или другой материал, содержащий релаксин (I), высушивают, обезжиривают спиртом или ацетоном, суспендируют в лед. CH_3COOH, перемешивают при 20°, кипятят ~30 мин., добавляют кизельгур и фильтруют. К фильтрату добавляют спирт, ацетон, эфир или петр. эфир до появления осадка, который отделяют, растворяют в слабой неорганич. к-те, в присутствии адсорбента, напр. окисленной целлюлозы, центрифугируют, осадок промывают 0,1 н. CH_3COOH, перемешивают с неорганич. к-той (pH 1), фильтруют, из фильтрата осаждают ацетоном или выделяют лиофилизацией I, активностью 300—500 *ед/мг.* Г. Белый

9Л453. **Получение стимуляторов роста.** Симидзу Сигэмацу, Сибамото Гэндзи. Японск. пат. 2644, 18.04.59.—Патентуется способ получения препарата, стимулирующего рост людей и животных и применяемого в виде инъекционных р-ров. 500 *г* бедренных костей или костей голени молодых телят измельчают при —15°, смешивают с 5 *л* холодной воды и оставляют на 24 часа, затем фильтруют, фильтрат нейтрализуют водн. р-ром ацетата Pb, осадок отделяют, в фильтрат пропускают H_2S, PbS отделяют, к фильтрату добавляют р-р $AgNO_3$, фильтруют, в фильтрат пропускают H_2S для осаждения избытка Ag, фильтруют, фильтрат насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и подвергают электродиализу. Остаток, полученный после диализа, растворяют в воде, добавляют ацетон, осадок отделяют и снова осаждают ацетоном. Переосаждение повторяют до получения белого мелкокристаллич. продукта без вкуса и запаха. Выход 0,5% от кол-ва сырья. Продукт назван миелоном ($C_{18}H_{28}O_{15}N_8P_2$), т. разл. 285°. В. Зломанов

9Л454. **Анестетики.** Lott William A., Yale Harry L. Anesthetics. [Olin Mathieson Chemical Corp.].

Пат. США 2930732, 29.03.60.—Для ингаляционного наркоза предложена смесь эфира и $CF_3CHClBr$, имеющая постоянную т-ру кипения при соотношении 40 : 60 (в мол. %) и не дающая взрывающих смесей паров с воздухом и O_2. Смесь 75 *мл* сухого эфира и 75 *мл* $CF_3CHClBr$ нагревают до 45°, перегоняют со скоростью 10 *мл*/35 мин и получают постоянно кипящую смесь (т. кип. 52°), которую применяют для наркоза.
Г. Белый

9Л455. Получение коллоидных препаратов металлических производных декстрана. Фудзии Гонтиро, Такэбэ Тосио, Фудзита Такэси. [Эдзай кабусики кайся]. Японск. пат. 5598, 29.06.59.—507 *г* декстрана и 316 *г* $FeCl_3$ растворяют в 3 *л* воды, пропускают через 4 *кг* амберлита IR 45 со скоростью 16 *г/мин* и фильтруют. Фильтрат концентрируют при 40° и 10 *мм* рт. ст. до содержания Fe 2,5%, обрабатывают глюкозой, стерилизуют при 120° в течение 30 мин. и получают колл. инъекционный препарат Fe. Приведен способ получения колл. инъекционного препарата Cu.
Н. Прыткова

9Л456. Применение циркония при отравлении плющом *Hedera holix*. Vogel Benzion. Zirconium therapy in ivy poisoning. Пат. США 2930735, 29.03.60.—Патентуются устойчивые водн. р-ры, содержащие 5% солей Zr, способного инактивировать урушиол, 27,2 *кг* $ZrCO_3$, содержащего 16% ZrO_2, перемешивают в 37,85 *л* воды, подкисленной HCl, до растворения, добавляют при перемешивании насыщ. р-р $NaHCO_3$ до щел. р-ции на метиловый оранжевый, осадок отфильтровывают, промывают до удаления Cl-ионов и получают 40,4 *кг* продукта, содержащего 7,5% ZrO_2. К осадку добавляют ~500 *мл* лед. CH_3COOH, перемешивают до прекращения выделения газа, добавляют ~2000 *мл* пропиленгликоля и воды до 149,397 *кг*.
Г. Белый

9Л457. Рентгеноконтрастный препарат. Distelmaier Alfred, Scholtan Werner. Röntgenkontrastmittel. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1063759, 4.02.60.—В качестве активного в-ва рентгеноконтрастного препарата для бронхографии применяют эфир 3,5-дийод-4-пиридон-N-уксусной к-ты (I к-та) и двух- или многоатомного алифатич. спирта, в котором этерифицирована одна OH-группа. Препарат применяют в виде водн. суспензии, к которой добавляют в-во, повышающее вязкость, напр. карбоксилированную целлюлозу, простые эфиры целлюлозы или поливиниловый спирт, и неионогенные эмульгаторы, напр., продукты р-ции алифатич. к-т, спиртов или нейтр. жиров с окисью этилена или в-ва групп «твина». Величина частиц активного в-ва порядка 5—30 μ. Особенно пригодны моногликолевый эфир I (II), моно-1,2-пропиленгликолевый эфир I (III), моно-2,2-диметилпропандиоловый-1,3 эфир I (IV) и моно-3,5-дийод-4-пиридон-N-ацетилглицерин (V). Клинич. применение препаратов показало отсутствие раздражения слизистых оболочек бронхов и вызываемого последним кашля, препятствующего бронхографии; полное поглощение эфиров бронхиальной системой без проникновения контрастного в-ва в периферию легких; быстрое и полное рассасывание эфиров организмом (через 36 час. контрольные рентгенограммы не обнаруживают контрастное в-во в легких); после бронхографии у пациентов не наблюдается повышения т-ры. Примеры. а) К смеси 200 *г* этиленгликоля, 150 *мл* C_6H_6 и 4 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при размешивании 100 *г* I, кипятят 5 час., охлаждают, оставляют на ночь, фильтруют, осадок промывают ацетоном, сильно разб. р-ром соды, водой, и получают 100 *г* II, т. пл. 186—189° (из ацетона). Для получения рентгеноконтрастного препарата 11 *г* II смешивают с 16 *г* р-ра, состоящего из 0,5 *г* оксиэтилированного касторового масла, 2,225 *г* Na_2HPO_4, 0,29 *г* NaH_2PO_4, 1 *г* карбоксиметилцеллюлозы и воды до 100 *мл*. б) К смеси 105 *г* 1,2-пропиленгликоля, 115 *мл* C_6H_6 и 4 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют 100 *г* I, кипятят 5 час., улавливая отгоняющуюся воду, отгоняют C_6H_6 в вакууме, остаток выливают в 400 *мл* воды. Осадок фильтруют, промывают разб. р-ром соды, водой и получают 90 *г* III, т. пл. 169—172° (из сп. или ацетона). Аналогично примеру (б) из 20 *г* I, 46 *г* глицерина, 50 *мл* C_6H_6 и 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 (кипячение 3,5 часа) получают V, т. пл. 120—124° (из воды). Аналогично примеру (а) кипятят смесь 40 *г* I, 84 *г* 2,2-диметилпропандиола-1,3, 90 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* конц. H_2SO_4 перерабатывают по примеру (б) и получают 33 *г* IV, т. пл. 205—208° (из сп.). Суспензии III, IV и V получают по примеру (а).
Ю. Вендельштейн

9Л458. Получение пероральных препаратов для контроля действия медикаментов. Gaunt William E. Production of orally administrable controlled release medicaments. [Strong, Cobb and Co., Inc.]. Пат. США 2928771, 15.03.60.—Патентуется способ получения фармацевтич. составов в виде таблеток и желатиновых капсул, содержащих > 5% терапевтич. активного в-ва в смеси с металлич. мылами жирных к-т, с 8—18 атомами C. 10 *г* тонкоизмельченного хлоргидрата фенметразина (I) (80 меш) смешивают с 15 *г* тонкоизмельченного тристеарата Al (200 меш), добавляют скользящие средства и прессуют таблетки. Скорость выделения I проверяют в искусств. желудочном и кишечном соках. Приведены примеры с применением в качестве активных в-в различных кол-в гидроксазина, мепробамата, аспирина, преднизолона, люминала и др.
Л. Стекольников

9Л459. Получение новых эфиров ряда дигидропирана.— Nouveaux esters de la série du dihydropyranne et procédé de préparation de ces composés. [LIPHA (Lyonnaise Industrielle Pharmaceutique)]. Франц. пат. 1225630, 1.07.60.—Предложен способ получения новых антисептиков ряда дигидропирана. В холодный р-р 0,275 моля KCN в 0,1 *л* воды вносят 0,25 моля 2-формил-2,3-дигидро-γ-пирана (I), приливают по каплям при ~10° 0,25 моля C_6H_5COCl, перемешивают 1 час при ~10° и отделяют бензоат циангидрина I, выход 90—96,6%, т. пл. 68—68,5°. Аналогично получают соответствующий салицилат и ацетилсалицилат.
Э. Бамдас

9Л460. Бактерицидные составы. Hill William Hermann. Germicidal Article. [Permachem Corp.]. Англ. пат. 835927, 25.05.60.—Бактерицидные составы получают пропитыванием или покрытием различных материалов, напр. ваты, шерсти, кожи, бумаги или каучука р-ром AgSCN (I). Добавлением р-ра $AgNO_3$ к избытку NH_4SCN (II) осаждают I, который растворяют добавлением II и получают 215 *мл* р-ра, содержащего 29,58 *г* I и 48,4 *г* II. 33,1 *мл* полученного р-ра разбавляют водой до 1 *л*, добавляют 47,6 *г* II, погружают в р-р на определенное время 33,8 *г* ваты и получают бактерицидный материал. Приведены результаты определения бактерицидной активности различных материалов, обработанных р-ром I.
Л. Стекольников

9Л461. Способ дезинфекции поверхностей. Schmidt-Ruppin Karl-Heinz. Verfahren zur Desinfektion von Oberflächen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1001804, 11.09.58.—В качестве дезинфицирующего средства применяют 6-хлор-3-окси-4-изопропилтолуол, который распыляют, напр., в виде аэрозоля, в помещении, в котором находятся поверхности, подлежащие дезинфекции.
М. Старосельская

См. также: Лекарственные в-ва: общие вопр. 9Л1; органич. 9Ж155, 9Ж159, 9Ж171—9Ж175, 9Ж202, 9Ж203, 9Ж205, 9Л118, 9Л140, 9Л163. Алкалоиды 9Ж290, 9С705, 9С710. Природные в-ва растительного происхождения 9С581, 9С582, 9С714, 9С715. Глюкозиды 9Ж285, 9Ж286. Витамины 9Ж293, 9Ж295, 9Л79, 9С322, 9С505, 9С650.

Гормоны 9Ж284, 9С494, 9С495. Антибиотики 9Ж297, 9С534, 9С538—9С543, 9С545, 9С580. Анализ 9С49—9С51, 9С53, 9С63, 9С101, 9С107, 9С109, 9С113, 9С118.

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

9Л462. **Родентициды, их использование в сельском хозяйстве.** Кувата Г. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 8, 583—591 (японск.).—Обзор. Библ. 38 назв. А. Р.

9Л463. **Получение инсектицида «гаммексана» (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана) под действием ультрафиолетовых лучей и γ-лучей кобальта-60.** Hills P. R., Roberts R., Spindler M. W. A comparison of the production of the insecticide «gammexane» (1:2:3:4:5:6-hexachlorocyclohexane) by ultraviolet and cobalt-60 gamma radiation. «Large Radiat. Sources Ind. Vol. 2», Vienna, 1960, 61—79 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Для получения γ-ГХЦГ (I) через бензол пропускали газообразный Cl_2 при одновременном облучении УФ-лампой 125 *вт* или Co^{60} (700 *кюри*). После облучения реакционную смесь выливали в избыток 5%-ного р-ра $NaHCO_3$, отделяли органич. слой, бензол отгоняли с паром, а остаток экстрагировали холодным CH_3OH. После отгонки р-рителя получили I, т. пл. 112,2—113°. Выделили также α- и β-изомеры. Анализ I проводили полярографич. методом, а также биологич. методом по учету гибели вредителя зерна *Calandra granaria*, причем получены расхождения в определениях 3—5%. Разбавление Cl_2 азотом при хлорировании не улучшило выхода I. Продажные марки бензола содержат перекиси, наличие которых снижает квантовый выход р-ции синтеза I. Выход I повышался после очистки бензола и хранении его в атмосфере N_2. При насыщении бензола Cl_2 в течение 1 часа достигнут квантовый выход $8{,}67 \cdot 10^3$. Более длительное хлорирование не повышало выхода I. Выход I не улучшался в присутствии воды, уксусной к-ты, ацетона, эфира, диоксана, Al_2O_3, активированного угля, $FeCl_3$, J_2, CuCl, P_2O_5, Na_2SO_3, персульфата NH_4, $Na_2S_2O_3$, дитионита Na и $KMnO_4$. Под действием УФ-облучения обычно получался продукт с содержанием I 13,2 ± 1,3%. При γ-облучении содержание I в смеси изомеров несколько повышалось при снижении т-ры р-ции до —72°, но общий выход продукта значительно снижался. Содержание I обычно составляло 15,3 ± 1,6% и не зависело от мощности дозы, конц-ии бензола в $CHCl_3$ и продолжительности хлорирования в интервале 15—60 мин. А. Верещагин

9Л464. **Метод получения инсектицидного препарата из анабазиса.** Ростоцкий Б. К., Шевелев В. А., Баньковский А. И. «Тр. Всес. н.-и. ин-та лекарств. и аромат. раст.», 1959, вып. II, 330—350.—При получении технич. анабазиноксалата (I) растительное сырье (*Anabasis aphylla* L.) обрабатывают острым паром и водн. экстракт сушат на распылительной сушилке при 115—125° с производительностью 2 *л/час*, выход I 92,3%. При токсикологич. испытаниях с *Myrodes persical* и *Pediculus vestiment* I не уступал по токсичности анабазинсульфату. А. Рышка

9Л465. **О синергистах пиретрума. III. Присоединение O,O-диалкилдитиофосфорных кислот к эфирам и имидам бицикло-[2,2,1]-гептен-(5)-2,3-дикарбоновой кислоты по месту двойной связи.** Furdík M., Drábek J. O synergetikách pyretra. III. Adícia O,O-dialkylditiofosforečnych kyselín na dvojitú väzbu esterov a imidov bicyklo-[2,2,1]-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny. «Acta Fac. rerum natur. Univ. Comenianae Chim.», 1959, 3, № 2-3, 109—115 (словацк.; рез. русск., нем.).—Для получения соединений общих ф-л [I] и [II] 0,22 моля O,O-диалкилдитиофосфорной к-ты (III) смешивают с 0,2 моля имида или эфира бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (IV), нагревают 7 час. при 60°, охлаждают, разбавляют 70 *мл* C_6H_6, промывают 50 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 и отгоняют C_6H_6, выход I и II 100%. Получены I (перекристаллизованы из петр. эфира) (указаны R и т. пл. в °C): CH_3, 88; C_2H_5, 44,5, а также II (указаны R, R′, т. пл. в °C): CH_3, H, 90; CH_3, C_2H_5, 74; C_2H_5, C_2H_5, 57; CH_3, $CH(CH_3)_2$, 57; C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, 57. Испытание активности с пиретрумом на *Musca domestica* показало, что присоединение III к месту двойной связи IV вызывает снижение синергистич. действия на 30% по сравнению с IV, и почти полную инактивацию этих производных как инсектицидов. Часть II см. РЖХим, 1961, 4Л367. Ф. Рышка

$(RO)_2P(=S)$—S—[бицикл]—$COOCH_3$, $COOCH_3$ I; $(RO)_2P(=S)$—S—[бицикл]—(C=O)$_2$NR′ II

9Л466. **Синтез высокоэффективного аттрактанта для женских особей непарного шелкопряда.** Jacobson Martin. Synthesis of a highly potent gypsy moth sex attractant. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 11, 2074 (англ.).—При синтезе активного в качестве аттрактанта 12-ацетокси-1-окси-*цис*-октадецена-9 (I) восстанавливают рицинолевую к-ту $LiAlH_4$ количественно до рицинолеилового спирта [т. кип. 175°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4704, $[\alpha]^{30}D$ +5,3 ($CHCl_3$)], который с CH_3COCl в кипящем бензоле дает соответствующий 1,12-диацетат, выход 62%. т. кип. 180°/1,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4519, $[\alpha]^{30}D$ +8,7° ($CHCl_3$). Диацетат гидролизуют при кипячении со спирт. р-ром KOH до I, выход 90%, т. кип. 182°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4607, $[\alpha]^{30}D$ +7,4° ($CHCl_3$). I устойчив при нагревании и хранении и привлекает *P. dispar* в конц-ии 0,1 *мг/л*. К. Швецова-Шиловская

9Л467. **Хлорорганические инсектициды.** Фукунага К. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 8, 518—530 (японск.).—Обзор. Библ. 54 назв. А. Р.

9Л468. **Химическая борьба с личинками комариков в почве под шампиньонами в теплицах. I. Обработка почвы в компосте. II. Обработка почвы на стеллажах.** Insecticidal control of paedogenetic cecid larvae in mushroom beds. I. Hussey N. W., Wyatt I. J., Hughes J. T. Incorporation of insecticides into compost. II. Hussey N. W., Wyatt I. J. Incorporation of insecticides in the casing layer. «Ann. Appl. Biol.», 1960, 48, № 2, 336—346, 347—351 (англ.).—*I.* γ-ГХЦГ, внесенный в виде дуста из расчета 50 *мг/кг* в компост при последнем его перемешивании, подавил развитие личинок комариков *Heteropeza pygmaea* Winn., *Mycophila speyeri* Barnes и *M. barnesi* Edwards, препятствовал их развитию в течение всего периода плодоношения шампиньонов, не снизил урожай и не изменил вкусовых качеств грибов. Прочие испытанные инсектициды (технич. ГХЦГ, малатион, ДДТ, диазинон, рогор, дильдрин, альдрин, диптерекс, диметан) были или малотоксичны для личинок, или недостаточно персистентны в почве, или снижали кол-во и качество урожая. В целом инсектициды более эффективны против *Mycophila*, чем против *Heteropeza*. Урожай грибов не снижался даже когда в 20 *г* почвы насчитывалось 1000 личинок; личинки не повреждают мицелий, но, попадая на съедобные части грибов, полностью обесценивают их и, кроме того, личинки могут быть переносчиками возбудителей болезней шампиньонов.

II. Однократное опрыскивание почвы в ящиках на стеллажах в начале культивации грибов 0,001%-ными эмульсиями альдрина или γ-ГХЦГ привело почти к полному предотвращению загрязнения съедобных частей грибов личинками *M. speyeri* и не снизило урожай. Такое же опрыскивание 0,01%-ной эмульсией

малатиона и еженедельные опрыскивания препаратом пиретрума малоэффективны. П. Попов

9Л469. **Предосторожности при применении ДДТ в борьбе с насекомыми, обитающими в водах Африки.** Hynes H. B. N. A plea for caution in the use of DDT in the control of aquatic insects in Africa. «Ann. Trop. Med. and Parasitol.», 1960, **54**, № 3, 331—332 (англ.).— Высказаны общие соображения о возможных нежелательных последствиях нарушения биоценозов в результате применения инсектицидов для обработки водоемов Африки против насекомых, имеющих медицинское значение (в частности, о последствиях применения ДДТ против мошек из сем. *Simuliidae*). П. Попов

9Л470. **Борьба с переносчиками болезней на дневных грызунах в Сьерра Невада (Калифорния) путем применения кормушек, отравленных инсектицидом.** Barnes Allan M., Kartman Leo. Control of plague vectors on diurnal rodents in the Sierra Nevada of California by use of insecticide balt-boxes. «J. Hyg.», 1960, 58, № 3, 347—355 (англ.).—Ежедневное на протяжении 12 дней возобновление корма (100 *г* дробленого овса) и инсектицида (50 *г* 10%-ного дуста ДДТ) в выставленных в поле кормушках резко снизило зараженность сусликов блохами, но после прекращения раскладки корма и инсектицида кол-во блох на грызунах быстро восстанавливалось. Если возобновление производили 2 раза в неделю в течение 4 недель, кол-во блох на грызунах было очень низким на протяжении всего этого периода и оставалось достаточно небольшим в последующие 42 дня. Кормушки расставляли на расстоянии 30 *м* одна от другой, но по-видимому такой же эффект уничтожения блох мог быть получен и при увеличении этого расстояния до 60 *м*. П. Попов

9Л471. **Борьба с коровьим клещом смесью суперфосфата с ДДТ.** Muller F. B. Control of cattle ticks with DDT superphosphate. «N. Z. J. Agric.», 1960, **101**, № 4, 331, 333—334 (англ.).—На основании полевых опытов борьбу с клещом *Haemaphysalis bispinosa* рекомендуется проводить в условиях Новой Зеландии путем равномерного рассеивания суперфосфата, содержащего 1% *n,n'*-ДДТ. Норма расхода смеси 125—150 *кг/га*. Наилучшее время обработки зараженных клещом пастбищ — конец зимы, начало весны, когда молодые личинки в массе находятся в поверхностном горизонте почвы. Стада следует выгонять на обработанные пастбища после того как выпадут дожди (⩾ 25 *мм*), которые обеспечивают более полный контакт личинок с ДДТ. П. Попов

9Л472. **Борьба с мошками-симулидами** (*Diptera: Simuliidae*) **в лесах восточной части Канады путем опрыскивания с самолета.** West A. S., Brown A. W. A., Peterson D. G. Control of black fly larvae (*Diptera: Simuliidae*) in the forests of Eastern Canada by aircraft spraying. «Canad. Entomologist», 1960, **92**, № 10, 745—754 (англ.).—Детально описаны тактика и техника проведения двухгодичных опытно-производственных опрыскиваний конц. масляными р-рами ДДТ лесных массивов, богатых ручьями, реками и озерами. Критически разобраны причины высокой и низкой эффективности борьбы с мошками-симулидами. П. Попов

9Л473. **Новые инсектициды для борьбы с клопами-лигусами на семенниках овощных культур.** Carlson Elmer C. New insecticides for lygus bug control on vegetable seed crops. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 767—771 (англ.).—Наилучший эффект борьбы с клопом *Lygus hesperus* на семенной столовой свекле и на семенной моркови получен от опрыскивания и от опыливания смесью ДДТ (1,1 *кг/га*) с дилоксом (1,1 *кг/га*); смесь мало ядовита для полезных насекомых. Семена, собранные с делянок, обработанных этой смесью, имели большую величину и лучшие посевные качества. Удовлетворительные результаты борьбы получены от дисистона и смеси дилокса с токсафеном или тиоданом, но эти инсектициды токсичнее для полезных насекомых, являющихся хищниками клопов-лигусов. П. Попов

9Л474. **Борьба с окрыленными мошками-симулидами** (*Diptera: Simuliidae*) **в лесах западной части Канады с помощью самолетов.** Peterson D. C., West A. S. Control of adult black flies (*Diptera: Simuliidae*) in the forests of eastern Canada by aircraft spraying. «Canad. Entomologist», 1960, **92**, № 9, 714—719 (англ.).— В 1954 г. опрыснуто 11%-ным р-ром ДДТ (0,21 *кг* ДДТ на 1 *га*) в дизельном топливе 1735 *га* леса с помощью самолета, снабженного вращающимися «щеточными» распыливающими приспособлениями. В 1956 г. таким же р-ром, но при расходе ДДТ 0,25 *кг/га*, обработано 2590 *га* с помощью бипланов, снабженных распределительными штангами. После однократной обработки, проведенной летом в начале временного снижения кол-ва мошек, достигнуто в обоих случаях значительное снижение кол-ва насекомых на срок 10 дней. П. Попов

9Л475. **Инсектицидные смолы — новая форма применения инсектицидов остаточного действия.** Price Miles D. Insecticidal resins, a new concept in residual insect control. «Pest Control», 1960, **28**, № 10, 47, 50, 52, 54, 56—58 (англ.).—Кристаллические инсектициды, напр. ДДТ или дильдрин, дают со смесью мочевиноформальдегидных и модифицированных маслом алкидных смол твердые р-ры, которые могут быть пересыщенными. После нанесения на поверхность смола быстро высыхает, образуя твердую, прозрачную пленку. Часть инсектицида мигрирует к поверхности и образует токсичный налет. После стирания или смывания налет возобновляется за счет новых кол-в инсектицида, находящегося в пленке. Поверхность пленки сохраняет инсектицидные свойства на протяжении ⩾ 2 лет. П. Попов

9Л476. **Реакция гусениц изюмной огневки на остатки шести инсектицидов.** Simmons Perez. Responses of raisin moth larvae to residues of six insecticidal sprays. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 975—976 (англ.).—Бумагу опрыскивали эмульсиями или суспензиями инсектицидов, подсушивали в течение одних суток и на образцах ее экспонировали взрослых гусениц *Ephestia figulilella* Greg. на 15—20 мин. Для определения устойчивости токсичных остатков во времени подсадку гусениц производили на образцы бумаги, хранившиеся различное время (до 11 суток) после обработки инсектицидами. Учет гибели гусениц производили на протяжении 10 дней. Экспонирование гусениц на 2—4-дневных остатках малатиона (0,92—1,08 $г/м^2$) приводило к гибели всех гусениц на 3—5 день, но однодневные остатки были менее токсичны, чем 2—4-дневные; после 11-дневного хранения большая часть токсичности остатков оказалась утраченной. Остатки линдана (1,45 $г/м^2$), ДДТ (0,92 $г/м^2$), пиретрина (0,12 $г/м^2$) в смеси с пиперонилбутоксидом (1,2 $г/м^2$), хлордана (0,95 $г/м^2$) и смеси линдана с хлорданом были существенно менее эффективны. П. Попов

9Л477. **Фосфорорганические инсектициды.** Ямамото Р. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, **18**, № 8, 531—542 (японск.).—Обзор. Библ. 28 назв. А. Р.

9Л478. **Поведение метилпаратиона в организме некоторых насекомых.** Tomizawa Chojiro, Sato Toshiro, Fukami Jun-ichi, Mitsuhashi Jun. «Ботю кагаку, Botyu kagaku, Scient. Insect Control», 1960, **25**, № 3, 91—99 (англ.; рез. японск.)

9Л479. **Важная роль смачивающих веществ в повышении токсичности некоторых инсектицидов.** Hartzell Albert, Wilcoxon Frank. The importance

of wetting agents as affecting the toxicity of certain insecticides. «Contribs Boyce Thompson Inst.», 1960, **20**, № 7, 421—424 (англ.).—Добавление поверхностно-активного в-ва тритона X-155 повышало контактную активность р-ра O,O-диметил-S-(2,3-дикарбометоксипропил)-дитиофосфата (I) для обыкновенного паутинного клеща значительно сильнее, чем можно было бы ожидать при аддитивном действии. Так, гибель клещей от р-ров I (0,004%), тритона (1%) и смеси I и тритона (0,004 + 0,1%) вызвала гибель соответственно 11, 23 и 88% клещей. Добавление тритона приводило также к повышению акарицидности малатиона, но оно было не так резко выражено. П. Попов

9Л480. **Судьба фосфорорганических инсектицидов, применяемых для опрыскивания растений риса.** Tomizawa Chojiro, Sato Toshiro, Yamashina Hiroo, Kubo Hiroshi. Fate of organophosphorus insecticides sprayed on rice plant. «Ботю кагаку, Botyu kagaku, Scient. Insect Control», 1960, **25**, № 3, 99—105 (англ.; рез. японск.)

9Л481. **Опыты борьбы с комарами на заливных пастбищах в Сан-Хоакин штат Калифорния.** Lewallen Lawrence L., Gjullin C. M. Mosquito larvicide field tests in irrigated pastures of the San Joaquin Valley, California. «Mosquito News», 1960, **20**, № 2, 168—170 (англ.).—В борьбе с IV возрастом личинок комаров *Aedes nigromaculis* Ludlow и *Culex tarsalis* Coquillett применялись препараты: Байер 29493 (O,O-диметил-4-метилтио-*м*-толилтиофосфат) (I), метилпаратион, метилтритион, бартрин, препарат Гейги 30494 и Шелл СД4402. Наивысшую смертность личинок обоих видов вызвал I в дозах 0,056 и 0,028 *кг/га*. Бактерицидный препарат турицид недостаточно эффективен. Против личинок, устойчивых к паратиону, эффективен метацид (80% метилпаратиона + 15% этилпаратиона) при расходе 0,11 *кг/га*. Смесь малатион + Шелл СД4402 (0,28 + 0,056 или 0,11 + 0,056 *кг/га* соответственно) давали 100%-ную гибель личинок. С. Рославцева

9Л482. **Изучение устойчивости к малатиону у** *Culex tarsalis*. Darrow Darrell I., Plapp Frederick W. Studies on resistance to malathion in the mosquito, Culex tarsalis. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 777—781 (англ.).—Колония *Culex tarsalis* Coq., в 60 раз более устойчивая к малатиону по сравнению с неустойчивой расой, оказалась резистентной также к малаоксону, этилмалатиону, ко-ралу, ДДТ и дильдрину. А. Рышка

9Л483. **Полевые опыты по сравнению токсичности гранулированных и концентрированных эмульсионных препаратов для личинок комаров.** Rai Lallan, Lewallen Lawrence L. Field-study comparisons between insecticidal granules and emulsion concentrates against mosquito larvae. «Mosquito News», 1960, **20**, № 3, 267—271 (англ.).—Участки (по 110 $м^2$) поливных пастбищ, зараженных личинками (III и IV возрастов) комаров *A. nigromaculis* Ludlow и *C. tarsalis* Coq., обрабатывали путем ручного рассева гранулированными препаратами дисистона (2,5%), малатиона (10%), паратиона (5%), тимета (5%) или тритиона (5%). В параллельном опыте такие же участки опрыскивали конц. (20—57%-ными) эмульсиями этих же инсектицидов с помощью ручного опрыскивателя. Препараты испытывали в 3—4 дозах, каждая из которых была в 2 раза ниже или выше ближайшей к ней дозы. Эффективность уничтожения личинок, по учету через 24 часа после обработки, не зависела от того, применялись ли гранулированные препараты или концентраты. Полное или почти полное уничтожение личинок было достигнуто при дозе дисистона, малатиона, паратиона, тимета и тритиона 0,6, 0,15, 0,015, 0,015 и 0,11—0,22 *кг/га* соответственно. П. Попов

9Л484. **Лабораторная и полевая оценки новых инсектицидов для личинок комаров.** Mulla Mir S., Isaak Lewis W., Axelrod Harold. Laboratory and field evaluation of new insecticides against mosquito larvae. «Mosquito News», 1960, **20**, № 3, 256—261 (англ.).—По лабор. опытам, проведенным с личинками IV возраста комаров *Culex quinquefasciatus*, наиболее токсичным инсектицидом из числа новых испытанных найден SD-4402. Остальные 9 лучших инсектицидов, токсичность которых была промежуточной между токсичностью паратиона и малатиона, расположились в следующий ряд по убывающей токсичности: байер 29493 (O,O-диметил-O-3-метил-4-метилтиофенилтиофосфат), байер 34042, дикапто, опытный нематоцид 18133 (O,O-диэтил-O-пиразинил-2-тиофосфат), байер 22408 (O,O-диэтил-O-нафтальоксимидотиофосфат), этилгутион, AC 5727 (*м*-изопропилфенил-N-метилкарбамат), байер 25141 (O,O-диэтил-O-*п*-метилсульфинилфенилтиофосфат) и метилтритион (O,O-диметил-S-*п*-хлорфенилтиометилдитиофосфат). По предварительным испытаниям на заливных пастбищах, выгонах для уток, утиных прудах и реках лучшую эффективность борьбы с личинками IV возраста *C. tarsalis* показали SD 4402, байер 29493, байер 25141, метилтритион, AC 5727 и опытный нематоцид 18133. П. Попов

9Л485. **Испытание нескольких системных инсектицидов для борьбы с вредителями азалии.** Johnson Warren T. Studies with several systemic insecticides for the control of azalea lace bugs. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 839—841 (англ.).—Для борьбы с *Stephanitis pyrioides* Scott в почву под растения азалии вносили гранулированные инсектициды: 8%-ный диметоат (~45 $г/м^2$), дисистон (~90 $г/м^2$) и форат (~9 *кг/га*). Форат не обладал системным действием. Фитотоксичное действие препаратов не отмечено. А. Рышка

9Л486. **Биологическое разложение O,O-диэтил-O-нафталимидтиофосфата (байера 22408).** Boyd N. R., Jr, Arthur B. W. Biological degradation of O,O-diethyl O-naphthalimido phosphorothioate (Bayer 22408). «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 848—853 (англ.).—Метаболизм байера 22408 в крысах, насекомых (четырех видов) и растении хлопчатника протекал одинаковыми путями. Установлено наличие семи продуктов метаболизма — кислородного аналога, O-этилфосфорной, O,O-диэтилфосфорной и O,O-диэтилтиофосфорной к-т, 3 соединения не идентифицированы. В теле крыс байер 22408 быстрее превращался в водорастворимые продукты, чем в насекомых. Острая пероральная доза LD_{50} байер 22408 для белых крыс равна 335 *мг/кг*, а субкутанная > 1000 *мг/кг*; для комнатной мухи контактная LD_{50} равна 10 γ/*г*. Этот активный контактный инсектицид стабилен на растениях и не обладает в растениях и животных системной инсектицидностью. Из резюме автора

9Л487. **Эффективность смесей севин + сезамекс в борьбе с взрослыми мучными хрущаками** (*Tribolium* spp.). Speirs Roy D. The effectiveness of Sevin-sesamex combinations against adult flour beetles (*Tribolium* spp.). «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 974 (англ.)

9Л488. **Смеси акарицидов с повышенной активностью.** Herne D. C. Combinations of acaricides with complementary activity. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 967—968 (англ.).—Опрыскивания смесями тедиона с индолом Л-100, фосдрином или гутионом обыкновенного паутинного клеща на растениях фасоли давали более высокий начальный и защитный эффекты, чем можно было бы ожидать, исходя из правила аддитивности. Наиболее высокий эффект получен от смеси тедиона с индолом. Для опытов использовали популяцию клещей, устойчивую к паратиону, этиону и диметоату. П. Попов

9Л489. **Биоиспытание инсектицидов.** Pradhan S., Jotwani M. G., Sarup Prakash. Bio-assay of insecticides. «Indian J. Hortic.», 1959, **16**, № 4, 252—254 (англ.).—На основании определения CK_{50} установлен

следующий порядок сравнительной токсичности для цитрусовой листоблошки *Diaphorina citri* Kuw. инсектицидов (от более к менее токсичному): паратион, эндрин, тиодан, дильдрин, диптерекс, малатион, тимет, диазинон, хлордан, γ-ГХЦГ, *n,n'*-ДДТ, токсафен, пиретрины, никотинсульфат, гептахлор и изодрин. Паратион в 36 раз более токсичен, чем изодрин.

Е. Гранин

9Л490. **Токсичность некоторых инсектицидов для личинок пятого возраста пустынной саранчи.** MacCuaig R. D. The toxicity of some insecticides to fifth-instar nymphs of the desert locust. «Ann. Appl. Biol.», 1960, 48, № 2, 323—335 (англ.).—При испытании методом местного нанесения средние смертельные дозы γ-ГХЦГ, диазинона, дильдрина, ДНК, гептахлора и паратиона для личинок V возраста пустынной саранчи *Schistocerca gregaria* (Forsk.) составляли соответственно 8,7, 12,7, 1,9, 12,5—43, 5,7 и 1,9 γ на 1 *г* веса тела насекомого. Устойчивость личинок к γ-ГХЦГ и ДНК изменялась в зависимости от времени, прошедшего от момента линьки до опыта.

Е. Гранин

9Л491. **Полевые опыты по борьбе с насекомыми, повреждающими хлопчатник во второй половине вегетационного сезона 1959 г.** Cowan C. B., Jr, Davis J. W., Parencia C. R., Jr. Field experiments against several late-season cotton insects in 1959. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 747—749 (англ.).—Приведены результаты мелкоделяночного испытания метилпаратиона, тритиона, деметона, гутиона, этиона, севина, стробана, токсафена, ДДТ, шелл SD-3562, 4402, 5539, 25141, гейги-30494 и *Bacillus thuringiensis* в качестве средств борьбы с хлопковым долгоносиком, коробочным и листовым червями, хлопковой тлей и паутинным пустынным клещом.

П. Попов

9Л492. **Использование эндрина и других инсектицидов против салатной корневой тли** *Pemphigus bursarius* L. Dunn J. A. The use of endrin and other insecticides against lettuce root aphid, *Pemphigus bursarius* L. «Ann. Appl. Biol.», 1960, 48, № 2, 314—322 (англ.).—Против корневой тли *Pemphigus bursarius* L., повреждающей салат-латук, испытаны эндрин (I), диазинон (II), линдан, шрадан, альдрин и тимет 44-D. При внесении в почву I и II (по 4,5 *кг/га*) численность тлей на корнях значительно снизилась. I дал положительные результаты при испытании способом обработки семян перед посевом. II оказался наиболее эффективным при опрыскивании растений после проведения пикировки.

Е. Гранин

9Л493. **Применение почвенных инсектицидов для борьбы с картофельными тлями и вирусными болезнями.** Burt P. E., Broadbent L., Heathcote G. D. The use of soil insecticides to control potato aphids and virus diseases. «Ann. Appl. Biol.», 1960, **48**, № 3, 580—590 (англ.).—Тимет рассевали по посадочной борозде в смеси с гранулированным удобрением или же помещали в виде шариков по одному (0,31 *г* инсектицида) под каждый клубень картофеля. В обоих случаях расход инсектицида составлял 10,6 *кг/га*. Рогор вносили под каждый клубень только в виде шариков по 0,35 *г* при дозе 11,8 *кг/га*. Стоимость доз препаратов тимета или рогора примерно равнялась стоимости препарата ДДТ, потребного для трехкратного опрыскивания в дозе по 2,2 *кг/га*. На растениях в вариантах с обработкой смесью тимета с гранулированным удобрением или рогором тлей не было, начиная через неделю после появления всходов и до начала августа. Внесение тимета в индивидуальных дозах под клубень очень сильно снизило зараженность тлями, хотя и не в такой степени, как в предыдущих двух случаях. Все обработки сильно снизили зараженность картофеля вирусом X (скручивание листьев), но лишь слабо понизили заболевание вирусом Y. Ни в одном из вариантов растения не пострадали от инсектицидов: урожай во всех случаях был нормальный. Определение антихолинэстеразной активности хлороформных экстрактов из клубней нового урожая показало содержание в последних тимета 0,2 *мг/кг* (в варианте с внесением совместно с удобрением), а рогора 50 *мг/кг*; по хим. анализу содержание рогора было < 0,1 *мг/кг*. Развитие ростков клубней нового урожая, собранного с делянок, обработанных инсектицидами, шло немного медленнее, а тля развивалась на этих ростках не так быстро, как на контрольных.

П. Попов

9Л494. **Остаточная токсичность некоторых основных инсектицидов для взрослых комаров** *Anopheles quadrimaculatus* Say. LaBrecque G. C., Gahan J. B., Wilson H. G. Residual effectiveness of some new insecticides against adults of *Anopheles quadrimaculatus* Say. «Mosquito News», 1960, **20**, № 3, 238—241 (англ.).—Определена начальная токсичность и устойчивость остатков 19 новых инсектицидов в опытах с 1—2-дневными комарами *A. quadrimaculatus*. Популяция комаров была чувствительна к ДДТ, но к дильдрину личинки были в 100 раз более устойчивы, чем личинки чувствительной популяции, а гибель взрослых комаров не превышала 16% после 1-часового экспонирования на бумаге, обработанной 0,8%-ным р-ром дильдрина, согласно стандартному методу ВОЗ. Ацетоновыми р-рами опрыскивали пластинки фанеры из расчета расхода соединения 1075 *мг/м²*. Токсичность остатка определяли периодически — первый раз через 1 сутки, последний через 24 недели. Продолжительность экспонирования комаров на пластинках колебалась от 1 до 120 мин.; учет гибели производили через 24 часа после экспонирования. За эталоны принимали ДДТ и малатион. Наиболее эффективным найден АС-5727 (*м*-изопропилфенилметилкарбамат), давший гибель 97—100% комаров, экспонированных 15 мин. на 24-недельном остатке. При этом возрасте инсектицидного остатка малатион и ДДТ обычно вызывали гибель 100% комаров при экспозициях 30 и 60 мин. соответственно. Соединение байер 29493 [O,O-диметил-O-(4-метилтио-*м*-толил)-тиофосфат] в течение первых 15 недель, а монсанто СР 11223 [2,2-дихлор-1-(диметилфосфинил)-винилидендиметилфосфат), ам. цианамид 12008 [O,O-диэтил-S-(изопропилтиометил)-дитиофосфат] и байер 24869 (1-хлорметилэтил-2-дихлорэтилфосфат) в течение первой недели давали лучшие результаты, чем малатион и ДДТ. 24-недельные остатки севина вызывали гибель 100%, а метилтритиона и диметоата 97—100% при экспонировании комаров на остатках первых двух инсектицидов в течение 60 мин., а на остатках последнего 120 час.

П. Попов

9Л495. **Факторы, влияющие на устойчивость хлопкового долгоносика к арсенату кальция.** Tsao Ching H., Lowry W. L. Factors affecting the tolerance of boll weevils to calcium arsenates. «J. Econ. Entomol», 1960, **53**, № 5, 844—847 (англ.)

9Л496. **Опыты с соединениями, нарушающими обмен у комнатных мух.** LaBrecque G. C., Adcock P. H., Smith Carroll N. Tests with compounds affecting house fly metabolism. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 802—805 (англ.).—N-[*n*-(2,4-диамино-6-птеридилметиламино) - бензоил] - глутаминовая к-та (аметоптерин, метотрексат), дававшаяся комнатным мухам вместе с кормом (0,0001 *г/г*), вызывала стерильность самок комнатных мух. Эта же способность, но выраженная не так сильно, найдена у некоторых других из изученных 200 соединений.

П. Попов

9Л497. **Добавки к корму с целью уничтожения личинок комнатных мух в экскрементах домашних животных.** Harvey T. L., Brethour J. R. Feed additives for control of house fly larvae in livestock feces. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 774—776 (англ.).—Полибор 3 (техчич. $Na_2B_8O_{12} \cdot 4H_2O$), смешанный с экскрементами рогатого скота из расчета 2 *г/кг*,

полностью предотвращал развитие личинок из яиц комнатных мух, но при ежедневном скармливании бычкам корма с полибором 3 (до 100 *г* за 1 день) экскременты были совершенно нетоксичны для личинок мух. По-видимому, очень значительная часть полибора 3 выделяется с мочой и лишь незначительная часть с твердыми экскрементами. Добавление препарата *Bacillus thuringiensis* к экскрементам животных в дозе 200—300 *мг* или 5—8 млрд. спор на 1 *кг* полностью или почти полностью предотвратило развитие личинок. Скармливание бычку по 20 *г*, а курам по 0,125 *г* этого же препарата в день предотвращало (в опытах с бычком) или сильно снижало (в опыте с курами) развитие личинок. Ауреомицин не снижал патогенность *B. thuringiensis*. П. Попов

9Л498. **Нематоциды.** Иятоми К. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 8, 543—549 (японск.).—Обзор.

9Л499. **Испытания пяти кварцевых дустов в борьбе с рыжим тараканом.** Eastin J. L., Burden G. S. Tests with five silica dusts against German cockroaches. «Florida Entomologist», 1960, **43**, № 3, 99—102 (англ.)

9Л500. **Влияние растворителей, используемых для импрегнирования гранулированных инсектицидов, на их эффективность.** Mulla Mir S., Axelrod Harold. Efficiency of granulated insecticides influenced by solvents used for impregnation. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 938—949 (англ.)

9Л501. **Чувствительность комаров к инсектицидным силикагелям.** Micks Don W. Susceptibility of mosquitoes to silica gel insecticides. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 915—918 (англ.)

9Л502. **Борьба с клещом *Ophionyssus natricis*, другими клещами и некоторыми насекомыми при помощи сорбционного дуста.** Tarshis I. Barry. Control of the snake mite (Ophionyssus natricis), other mites, and certain insects with the sorptive dust, SG 67. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 903—908 (англ.).

9Л503. **Предварительные данные полевого испытания диэтилтолуамидов.** Иванова Л. В., Ставровская В. И. «Мед. паразитол. и паразитарн. болезни», 1960, 29, № 5, 564—570 (рез. англ.).—10—50%-ные ацетоновые р-ры диэтилтолуамида (I) защищали от нападения комаров родов *Aedes* и *Mansonia* в течение >18 час. Репеллентное действие р-ров слабых конц-ий удлиняется, если к ним добавляют наполнители до консистенции мази, напр. ~40% вазелина, ~20% талька и вазелинового масла. Из изомеров I наиболее длительное защитное действие оказывают р-ры параизомера I. 10%-ный р-р I в диметилфталате обладает стойким защитным действием в течение 12—14 час. и менее токсичен. А. Рышка

9Л504. **Эффективность низких доз дибромэтана на некоторые стадии развития мучного хрущака *Tribolium confusum*.** Loschiavo S. R. Effects of low doses of ethylene dibromide on some stages of the confused flour beetle, *Tribolium confusum*. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 762—767 (англ.)

9Л505. **Викан — новый фумигант для борьбы с термитами, повреждающими сухую древесину.** Gray Henry E. Vikane, a new fumigant for control of dry-wood termites. [Kalotermes spp.]. «Pest Control.», 1960, **28**, № 10, 43—46 (англ.).—Дана производственная характеристика нового эффективного фумиганта — викана (фтористого сульфурила), предлагаемого для обеззараживания помещений от термитов *Kalotermes* spp. Рекомендуемая доза 32 *г/м³* при ≥12°; экспозиция 12—24 часа. П. Попов

9Л506. **Применение животной мембраны для оценки способности химических веществ отпугивать жигалку обыкновенную.** Granett Philip. Use of an animal membrane in the evaluation of chemical repellents against the stable fly. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 3, 432—435 (англ.).—Для отборочных испытаний применена пленка, изготовленная из бычьей слепой кишки, продающейся под названием «силверлайт». Мух помещали на пленку, которая с противоположной стороны контактировала с теплой кровью, содержащей испытуемое в-во. Сравнительную способность в-в отпугивать определяли по кол-ву мух-жигалок, которые питались кровью или, наоборот, отказывались от питания через пленку. Подсчет питавшихся мух облегчался, если в кровь вводили флуоресцирующее в УФ-свете в-во. Результаты, полученные при применении этого метода, лучше соответствуют результатам полевых опытов, проводимых непосредственно на животных, чем в случае пользования хлопчатобумажной тканью, пропитываемой испытуемым в-вом. П. Попов

9Л507. **Сравнение стандартных экспозиметров Всемирной организации здравоохранения, предназначенных для биологического метода определения инсектицидных остатков на стенах с использованием взрослых насекомых.** Armstrong J. A., Bransby-Williams W. R. Observations on the world health organization adult test kit for bioassay of insecticide deposits on wall surfaces. «Mosquito News», 1960, **20**, № 3, 297—305 (англ.).—Для сравнения взяты стандартные конич. и чашечный экспозиметры. В качестве индикаторов использованы взрослые комары нескольких видов. Конич. экспозиметр удобен для определения остатков на гладких и неровных поверхностях, а чашечный только на гладких. Оба экспозиметра дают одинаковые, хорошо воспроизводимые результаты в опытах с ДДТ и дильдрином. П. Попов

9Л508. **Изучение биологических методов определения остатков пестицидов в пищевых продуктах.** Needham P. H. An investigation into the use of bioassay for pesticide residues in foodstuffs. «Analyst», 1960, **85**, № 1016, 792—809 (англ.).—Обзор. Биологич. методы качеств. и колич. определения остатков инсектицидов, фунгицидов и гербицидов в пищевых продуктах. Сводка составлена на основании личного ознакомления с работами соответствующих лабораторий в Англии, Голландии, Германии и Швейцарии, а также изучения литературы. Библ. 98 назв. П. Попов

9Л509. **Токсичность пестицидов.** Ferguson H. Note on toxic pesticides. «Assam Rev. and Tea News», 1960, **49**, № 7, 409—410 (англ.)

9Л510. **Профессиональные заболевания в Калифорнии, вызванные пестицидами и удобрениями.** Kleinman Goldy D., West Irma, Augustine Marguerite S. Occupational disease in California attributed to pesticides and agricultural chemicals. «Arch. Environment. Health», 1960, **1**, № 2, 118—124 (англ.).—В штате Калифорния, США, число заболеваний, связанных с применением пестицидов и удобрений, возросло с 400 в 1951 г. до 749 в 1957 г. Из 749 заболеваний 229 вызваны фосфорорганич. пестицидами, 77 галоидированными углеводородами, 37 соединениями Pb и As, 5 цианамидом, 67 гербицидами и дефолиантами, 39 удобрениями, 5 ртутьорганич. в-вами, 26 фунгицидами, 32 производными фенола, 3 цианидом и 229 другими пестицидами и фумигантами. В 55% случаев констатирован дерматит, в 34% хронич. отравление, в 8% нарушения органов дыхания. До 60% заболевших падало на работников с. х., 12% на работников пром-сти, 9% на работников торговли. В 87% случаев заболевание повлекло за собой освобождение от работы на срок до 2 недель. Зарегистрирован смертельный случай отравления деметоном. А. Верещагин

9Л511. **Влияние инсектофунгицидных опрыскиваний на прирост саженцев яблони в питомниках.** Gambrell F. L., Gilmer R. M. The influence of insecticide-fungicide spray programs on the growth of apple nursery trees. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53**, № 5, 717—719 (англ.).—Трехлетние опрыскивания питом-

ника фунгицидами и инсектицидами существенно улучшили прирост и качество осадочного материала и были экономически выгодными. Наилучшим фунгицидом была S (0,6%), а наиболее эффективными инсектицидами смесь деметона (0,035%) с ДДТ (0,12%) и смесь линдана (0,03%) с ДДТ (0,12%). Опрыскивания применяли ежегодно 4 раза в сезон через 2-недельные интервалы. П. Попов

9Л512. **Ртутьорганические фунгициды.** Исияма Т. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 8, 550—564 (японск.).— Обзор. Библ. 12 назв. А. Р.

9Л513. **Фенилртутные соединения как фунгициды.** Hoffmann E., Georgoussis O. Phenylmercury compounds as fungicides. «J. Oil and Colour Chemists' Assoc.», 1960, 43, № 11, 779—786 (англ.).—Определена упругость паров фенилмеркурацетата (I), фенилмеркурхлорида (II) и фенилмеркурнитрата (III) (основного). Параметры A и B для ур-ния $\lg p = -(A : T) + B$ (где p — парц. давление в *мм* рт. ст., T — т-ра в °C) найдены соответственно равными: для I, II и III соответственно 4627 и 10,178, 4130 и 8,549, 3295 и 5,579. Растворимость I, II и III в воде при 20° найдена равной соответственно 0,47, 0,003 и 0,06%. При такой малой упругости паров и растворимости в воде нельзя ожидать заметного исчезновения фенилртутного фунгицида из пленки пигмента в результате испарения и вымывания водой. Снижение фунгицидной активности в пленках пигмента, с введенным в него фенилртутным соединением, может происходить в результате взаимодействия фунгицида с H_2S, находящимся в воздухе, и образованием малолетучих и поэтому неактивных ртутных соединений: $2C_2H_5HgR + H_2S \rightarrow (C_6H_5Hg)_2S + 2HR$; $(C_6H_5Hg)_2S \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + HgS$. Установлено, что фенилртутные соединения реагируют с сульфидными пигментами, давая нефунгицидные в-ва; р-ция точно неизвестна, но, по-видимому, она протекает, напр. с ZnS, по ур-нию: $2C_6H_5HgR + ZnS \rightarrow (C_6H_5Hg)_2S + ZnR_2$. В пигменты, содержащие сульфиды — литопон, сульфид Cd и прочие, не следует вводить фенилртутные фунгициды. Эти фунгициды не реагировали с рутилом, анатазом, двуокисью Ti, окисями Fe, углекислым Ca и кремнекислотой. П. Попов

9Л514. **Новый органический фунгицид ТМТД и его применение для обработки хранящейся кукурузы.** Pučar S. TMTD — novi organski fungicid i njegova primjena u svrhu zaprašivanja kukuruza pred uskladištenje. «Kemija u industriji», 1960, 9, № 7, 194 (сербо-хорв.).— 50%-ный препарат ТМТД применяется для борьбы с болезнями семенной кукурузы, репы, лука и др. 75%-ный препарат эффективен в борьбе с *Venturia* на яблонях и грушах и *Peronospore* на винограде. А. Р.

9Л515. **Результаты испытаний новых сложноорганических препаратов против болезней хвои лиственницы.** Шафранская В. Н. «Сб. работ по лесн. х-ву. Всес. н.-и. ин-т лесоводства и механиз. лесн. х-ва», 1960, вып. 43, 141—153.—В лабор. и полевых опытах по борьбе с грибами *Meria laricis* V. лучшие результаты получены при 3-кратном опрыскивании почвы и хвои 0,5%-ным цинебом (первое опрыскивание проводили в период появления хвои). Также эффективно 3-кратное опрыскивание 0,4%-ным фигоном. Сохранность сеянцев при обработке составляла 97—100%. Обработка благоприятно сказывается также на росте сеянцев и продуктивности посевов. Фигон и цинеб в конц-иях > 0,5 и 0,7% соответственно были фитотоксичны. А. Рышка

9Л516. **Борьба с синевой древесины. Часть I.** Costa E. W. B. da. Control of blue stain. Part I., «J. Timber Dryers' and Preservers' Assoc. India», 1960, 6, № 3, 4—9 (англ.).—Описаны меры, обычно применяемые в Австралии для предотвращения поражения древесины синевой. Из фунгицидов рекомендуются C_6Cl_5ONa (I) в смеси с бурой или без буры. Для защиты необработанного лесоматериала используют водн. 2,5%-ные р-ры I или смесь I (1,9%) с бурой (3,8%); при сильных дождях и подобных благоприятных для поражения синевой условиях лучшие результаты дает р-р I (3,1%) в дизельном топливе. При поражении лесоматериалов коровыми и стволовыми вредителями рекомендуется добавлять к фунгицидному масляному р-ру ГХЦГ из расчета получить в р-ре 0,5% γ-изомера. При отсутствии указанных поражений неокоренные лесоматериалы можно обрабатывать только на местах среза. Для защиты пиломатериалов, которые не могут быть сразу высушены, пользуются водн. р-рами I (2,5%) с бурой (7,5%). На 100 $м^3$ досок толщиной 2,5 *см* расходуется в среднем 73 *л* р-ра. П. Попов

9Л517. **Гербициды, их будущее и задачи.** Муката К. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 8, 575—582, (японск.)—Обзор. Библ. 32 назв. А. Р.

9Л518. **Обзор применения гербицидов для борьбы с сорняками сахарного тростника в северной части Квинсленда (Австралия).** Rehbein C. A., Bates G. A review of chemical weed control in North Queensland canefields. «Cane Growers' Quart. Bull.», 1960, 24, № 1, 27—29 (англ.).—2,4-Д применяют для довсходового уничтожения сорняков сахарного тростника. Особенно эффективен гербицид против лука гусиного желтого (*Gagea lutea* Ker.). В вегетацию 2,4-Д можно применять в дозе 0,84 *кг/га*. Л. Стонов

9Л519. **Химические стимуляторы роста деревьев.** Dean W., Buijtenen J. P. van. Chemical spurs tree growth. Einspahr «Pulp and Paper Internat.», 1960, 2, № 6, 40—42 (англ.).—Обзор. Стимуляция роста деревьев хвойных и лиственных пород путем опрыскивания гиббереллой к-той. Библ. 6 назв. Н. Рудакова

9Л520. **Новые производные кумарина и метод их получения.** Nouveaux dérivés de la coumarine et procédés de préparation de ceux-ci. [Darius Molho]. Франц. пат. 1206393, 9.02.60.—Активные в качестве ратицидов антикоагулянты, производные 4-оксикумарина, имеющие в положении 3 боковую цепь $CH_2CHRCOR'$ (везде R = H, CH_3, R' = фенил, содержащий в качестве заместителя алкил, арил, OH, оксиалкил, NO_2-группу, галоид), получают р-цией 4-оксикумарина (I) с основаниями Манниха ф-лы $R''R'''NCH_2CHRCOR'$ с отщеплением $R'',R'''NH$. Примеры. 1) Смесь 0,01 моля хлоргидрата β-пиперидинопропиофенона с 0,01 моля I нагревают 15 мин. при 150°, по охлаждении прибавляют 10%-ный р-р NaOH, извлекают эфиром, щел. р-р подкисляют и выделяют 3-(2'-бензоил)-этил-I (II), выход 50%, т. пл. 152° (из CH_3OH); 2) 2,5 *г* бензоилуксусноэтилового эфира и 1,5 *г* 3-бромметилацетил-I нагревают 2 часа при 130° в среде 15 *мл* C_5H_5N, прибавляют 5%-ный р-р NaOH, перемешивают, декантируют, после выдержки водн. р-р подкисляют, выпадают кристаллы, которые после сушки растворяют в кипящем спирте, остается 20% нерастворимого остатка (дикумарин, т. пл. 288°), фильтрат сгущают досуха и перекристаллизацией из 80%-ной CH_3COOH получают с выходом 42% II. Из 2,84 *г* хлоргидрата β-пиперидино-*п*-метоксипропиофенона и 1,6 *г* I при нагревании 15 мин. при 180° получают с выходом 30% 3-[2'-(4''-метоксибензоил)-этил]-I, т. пл. 173°. При нагревании этой же смеси в 15 *мл* C_5H_5N при 130° 2 часа выход продукта составляет 85%. Аналогично получают (приведены в-во, т. пл. в °C): 3-[2'-(2''-нитробензоил)-этил]-I, 169; 3-[2'-(2''-нитробензоил)-этил]-I, 187—188; 3-[2'-(2''-нафтоил)-этил]-I, 230; 3-[2'-(4''-фенилбензоил)-этил]-I, 180; 3-(2'-салицилоил)-этил-I, 193; 3-[2'-(4-метокси)-бензоил-2'-метил]-этил-I, 126; 3-[2'-(4'-метил)-бензоил]-этил-I, 175. О. Магидсон

9Л521. **Инсектицидный состав.** Wallace Wilfred Nigel Willoughby, Lamond Maxwell James. An insecticidal composition. [Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd]. Ав-

страл. пат. 225841, 16.12.59.—Инсектицидные препараты в виде р-ров и эмульсий содержат водонерастворимый инсектицид (ДДТ, ГХЦГ, дильдрин, альдрин, эндрин, хлордан, токсафен или фосфорорганич. соединение) и добавки, повышающие растворимость в жесткой воде (сульфированные бутилолеат или олеиновую к-ту, а также соли последних). Примеры: 1) К 68 ч. технич. ДДТ добавляют 26 ч. NH_4-соли сульфированного бутилолеата и 6 ч. NH_4-соли сульфированной олеиновой к-ты, смесь нагревают до расплавления и выливают в 10 000 ч. воды, получают тонкую дисперсию в воде с жесткостью до 0,1%; 2) К 100 ч. бутилолеата добавляют 7 ч. олеиновой к-ты, смесь сульфируют конц. H_2SO_4, нейтрализуют аммиаком и прибавляют технич. ДДТ из расчета 68 ч. ДДТ на 32 ч. смеси. Смесь диспергируют в 10 000 ч. воды с жесткостью до 0,1%.

В. Лившиц

9Л522. **Инсектицидный препарат для обработки древесины, кожи и других волокнистых материалов.** [Ямамино кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 4150, 22.04.60.—К смеси, содержащей 5 ч. пентахлорфенола, 3 ч. ГХЦГ и 3 ч. *о*-дихлорбензола, 16,6 ч. C_6H_6 и 3,5 ч. ацетона, при хорошем перемешивании добавляют 5 ч. дегидроабиетиламина, а затем неионогенный эмульгатор, напр., 6,7 ч. полиэтиленгликоль-сорбитанмоноолеата. Смесь перемешивают, добавляют 57,2 ч. воды, помещают в гомогенизатор и в течение 20—30 мин. эмульгируют при вращении смесителя со скоростью 2000—3000 об/мин. Полученная эмульсия предупреждает гниение древесины, обладает высокой эффективностью против муравьев, особенно против белых муравьев, а также может использоваться против вредителей кожи и как ингибитор коррозии железа.

В. Зломанов

9Л523. **Получение нейтральных триэфиров тионофосфорной кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von neutralen Thionophosphorsäuretriestern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1014988, 13.02.58.—Соединения, обладающие инсектицидным действием, получают р-цией хлорангидридов О,О-диалкилтионофосфорных к-т со спиртами ф-лы $HOCH_2CH_2SCH_2R$ (I) (R — алкил, оксиалкил или О,О-диалкилтионофосфатоалкильный радикал, связанные с CH_2-группой через атом S или О). 65 *г* I ($R = OC_2H_5$), т. кип. 71°/2 *мм*, полученного из β-оксиэтилмеркаптана и α-хлорметилэтилового эфира, растворяют в 300 *мл* толуола, прибавляют 75 *г* сухого просеянного K_2CO_3, смешанного с 3 *г* тонкоизмельченного Cu. Прибавляют по каплям при перемешивании и 80—90° 95 *г* монохлорангидрида О,О-диэтилтионофосфорной к-ты, выдерживают 4 часа при 90°, охлаждают до ~20°, фильтруют, р-ритель отгоняют и получают 40 *г* эфира, т. кип. 138°/2 *мм*.

М. Старосельская

9Л524. **Способ получения эфиров тиофосфоновой кислоты.** Schlör Hanshelmut, Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thiophosphonsäureestern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1059456, 26.11.59.—Эфиры тионофосфоновой к-ты общей ф-лы (I) (R = алкил, R′ = конденсированная с бензольным кольцом гетероциклич. система) получают р-цией $(RO)C_6H_5P(S)Hal$ с соответствующим фенолом. 57 *г* $(C_2H_5O)C_6H_5P(S)Cl$ (II) прибавляют к смеси 52 *г*

R′O—P(S)(OR)—C₆H₅ I

3-хлор-4-метил-7-оксикумарина, 150 *мл* $CH_3COC_2H_5$, 40 *г* K_2CO_3 и 1 *г* медной бронзы. Реакционную массу нагревают 12 час. при 100°, фильтруют и выливают в воду. После обычной обработки выделяют 30 *г* О-(3-хлор-4-метилкумаринил-7)-О- этилфенилтионофосфоната (III), т. пл. 89° (из сп.). Р-р 22 *г* 2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндола в 200 *мл* C_6H_6 прибавляют к 5,5 *г* CH_3ONa в 20 *мл* CH_3OH при 20°, C_6H_6 и CH_3OH отгоняют, остаток растворяют в $CH_3COC_2H_5$ и прибавляют к нему 22 *г* II при 30—40°. Реакционную смесь кипятят 2 часа, промывают водой и выделяют О-(2-метил-3-карбэтоксииндолил-5)-О- этилфенилтионофосфонат, выход 45%, т. пл. 126—127° (из смеси петр. эф.-C_6H_6). III в конц-ии 0,1% полностью уничтожает гусениц.

А. Грапов

9Л525. **Инсектицидный препарат и метод уничтожения насекомых.** Fairchild Homer E. Insecticidal composition and method of destroying insects. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2920993, 12.01.60.—Инсектицидные препараты содержат наполнители и в качестве действующего начала <1% сезоксана (I) и 0,05—95% (лучше 0,1—10%) малатиона (II). Напр., концентрат дисперсии, содержащий (в %): II 27,4, I 5,0, алкил или арилсульфонат Na 0,5, метилцеллюлоза 0,25, каолин 44,55, диатомит 22,30, в виде ~2%-ной водн. дисперсии применяют для уничтожения вшей на крупном рогатом скоте при дозе 3,78 *л* на 1 животное. Концентрат дисперсии, содержащий (в %): II 53,7, I 5,0, синтетич. кремнезем 25, каолин 15,5, диэтилсульфосукцинат Na 0,5, метилцеллюлоза 0,25, применяют в виде водн. дисперсии для борьбы с долгоносиком на хлопчатнике в дозе 1,12 *кг/га*. Приманку, полученную разбавлением водой гомогената, содержащего (в %): II 1,5, I 0,5, сахар 15, песок 83 (величина частиц 50 μ), применяют в дозе 0,306 *г/м²* для уничтожения комнатных мух в хранилищах сыра и масла.

В. Лившиц

9Л526. **Нематоциды.** Birum Gail H. Nematocide control. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2909457, 20.10.59.—В качестве нематоцидов активны замещ. в ядре дифенилсульфиды общей ф-лы $R_nC_6H_{5-n}SC_6H_{5-n}R_n$ (I, где R = Cl или NO_2-группа, *n* = 1,2 или 3). Так, напр., 2,2′,4,4′-тетранитродифенилсульфид в конц-ии 0,1% уничтожал корневую нематоду (в водн. культуре), а в конц-иях 0,1 и 0,01% полностью защищал томаты от той же нематоды. На почвах со средней зараженностью нематодой I применяют в дозе 56—112 *кг/га*. Для борьбы с нематодой I можно применять в виде водн. дисперсий или вводить в воду при орошении. I эффективны также в борьбе с эндопаразитич. червями (глисты, ленточные черви и др.) на скотных дворах, птицефермах и других местах.

В. Лившиц

9Л527. **Улучшенные инсектицидные препараты.** Phillips Montague Alexander, Chapman Cyril Louis John. Improvements in insecticidal compositions. [Associated Fumigators Ltd.]. Англ. пат. 833632, 27.04.60.—Добавление к FCH_2CONH_2 (I) 5—25-кратного (по весу) кол-ва CH_3CONH_2 (II) значительно снижает токсичность I для теплокровных, не уменьшая его инсектицидной активности. Водн. р-р, содержащий 0,005% I и 0,025% II, через 8,5 часа после обработки вызывал 100%-ную гибель тлей на розах. Смесь, содержащая I и II в весовом соотношении 1 : 9, имеет LD_{50} для лабор. крыс 25 *мг/кг* живого веса, в то время как LD_{50} I равна 15 *мг/кг*. Вместо II могут быть также добавлены C_2H_5OH, моноацетат глицерина, хлорацетамид, эфиры уксусной и других к-т и моно- и многоосновных спиртов (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, глицерин, пентаэритрит, сорбитол, инозитол).

В. Лившиц

9Л528. **Способ отпугивания комаров и блох.** Кост А. Н., Терентьев П. Б., Федер М. Л. Авт. св. СССР 132007, 20.09.60.—Для репеллентной обработки тканей предложено применять N-ароилгексаметиленимины, получаемые взаимодействием гексаметиленимина с галоидангидридами ароматич. к-т в присутствии 20%-ного NaOH. Напр., ткань, пропитанная р-ром 1 ч. N-бензоилгексаметиленимина в 6 ч. диметилфталата, в дозе 30 *г/м²* защищает от укусов комаров 34

дня. Диметилфталат в той же дозе защищает 7 дней. Ткань, пропитанная N-бензоилгексаметилениминoм (доза при пропитке 80 *мл* на 1 $м^2$ ткани) отпугивает блох 5 месяцев. А. Рышка

9Л529. **Порошкообразный медьсодержащий фунгицидный препарат для опрыскивания.** Laubschat Carl-Otto. Fungicid wirksames pulverförmiges Kupferspitzmittel. [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 1059709, 3.12.59.—К смеси 61 ч. хлорокиси Cu и 24 ч. сульфитного щелока добавляют 12,5 ч. масла земляных орехов и 2,5 ч. продукта конденсации окиси этилена с лауриловым спиртом и перемешивают некоторое время. Вместо масла земляных орехов можно брать среднюю нефтяную фракцию. Полученный препарат, содержащий 35% Cu, в конц-ии 0,8% снижал поражение картофеля и томатов *Phytophthora* соответственно на 87 и 99%, тогда как обычный препарат хлорокиси Cu с содержанием 46% Cu в той же конц-ии соответственно снижал зараженность на 75 и 89%. И. Мильштейн

9Л530. **Комбинированный препарат фунгицидно-акарицидного действия.** Зубов М. Ф., Морозова М. А. Авт. св. СССР 129428, 15.06.60.—Препарат содержит смесь 20% динитророданбензола, 70% колл. S и 10% сульфитного щелока. Введение S снижает токсичность препарата для растений и повышает его эффективность в борьбе с мучнисто-росными грибами и клещами. А. Рышка

9Л531. **Фунгициды.** Produits fongicides. [Poudreries Réunies de Belgique, Soc. An.]. Бельг. пат. 565945, 29.07.60.—В качестве фунгицидов активны производные 1-хлор-2,4-динитронафталина (I), содержащие в качестве заместителей в положениях 3, 5, 6, 7, 8 Cl, CH_3 или NO_2-группы. Напр., в качестве фунгицида активен препарат, содержащий (в %): 1-хлор-2,4,5-тринитронафталин (II) 50, игепон Т (сульфонат алифатич. амина с длинной цепью) 5, лигнинсульфонат Na 3, сывороточный альбумин 2, глина 40. Препарат смешивают с водой (0,05—5 *кг* на 400 *л*) и полученной суспензией опрыскивают растения. Все испытанные в-ва при конц-ии 0,000075—0,00125% тормозят прорастание спор *Botrytis cinerea*, пикниоспор *Dothichiza*, аскоспор *Nectria galligena*, а в конц-ии 0,00062—0,00125% прорастание конидий *Fusarium* sp. и *Alternaria solani*. При опрыскивании посадок картофеля для борьбы с фитофторой 0,01%-ным р-ром при дозе 100 *мл*/$м^2$ I по фунгицидной активности равен таким фунгицидам как хлорокись Cu и бисэтилендитиокарбамат Zn, а активность II и тетрахлор-2,4-динитронафталина превосходит активность обычных фунгицидов в 10—20 раз. А. Верещагин

9Л532. **Дихлорксиленилацетат и фунгицидные препараты, содержащие его.** Martin Bernard Keat. Dichloroxylenol acetate and antifungal formulations containing it. [Aspro-Nicholas Ltd.]. Англ. пат. 832430, 13.04.60.—В качестве фунгицида активен 1-ацетокси-2,4-дихлор-3,5-диметилбензол (I), получаемый р-цией 2,4-дихлор-3,5-диметилфенола (II) с $(CH_3CO)_2O$ (метод А) или CH_3COCl в присутствии C_5H_5N или с водн. смесью NaOH и CH_3COCl с последующим выделением I из реакционной смеси (метод Б). Смесь 19,11 *г* II и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, охлажд. смесь выливают в воду при перемешивании, образующуюся вязкую жидкость отделяют и перекристаллизовывают из бензола или перегоняют в вакууме, получают I, т. кип. 156—157°/18 *мм*, т. пл. 44—46°. Аналогично методами А и Б получают I, который применяют в виде препаратов следующего состава: I 2 *г*, стеарат магния 8 *г*, тальк 90 *г*, а также состава: I 1 *г*, спирт 50 *г*, ацетон 1 *г*. В. Лившиц

9Л533. **Обработка семян хлопчатника препаратом, содержащим гиббереллин и фунгицид.** Merritt James M. Cotton seed treatment and composition, using gibberellin and fungicide. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2921410, 19.01.60.—Для обработки семян хлопчатника применяют фунгицидные препараты, содержащие в качестве действующего начала трихлорфенолят Zn (I) с добавкой гиббереллата К (II). Предпосевная обработка семян хлопчатника смесью 27 *г* I и 1 *г* II на 45,4 *кг* семян через 23 дня после обработки приводила к увеличению числа сеянцев до 1488 по сравнению с 1278 в контрольном опыте, в то время как обработка семян I в дозе 0,59 *к/кг* снижала число сеянцев до 845, а обработка семян II (0,022 *г/кг*) до 506 сеянцев. Смесь, содержащую 27 *г* I, 1,0 *г* II, 0,05 *г* красителя FD and C Green N 1, 130 *мл* CH_3OH и 90 *мл* ксилола, готовят растворением II в CH_3OH и смешением полученного р-ра с р-ром I в ксилоле. Для обработки 908 *г* семян требуется 4,6 *г* указанной смеси. В. Лившиц

9Л534. **Ацилированные пиридазиндионы-3,6.** Stefanye David, Howard William L., Brown James W., Weintraub Robert L. Acylated 3,6-pyridazinediones. [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2916491, 8.12.59.—Гербицидными свойствами обладают 3-ROC(O)O-1,2-дигидро-пиридазиноны-6 (I) (R — низший алкил с неразветвленной цепью), получаемые ацилированием 1,2-дигидропиридазиндиона-3,6 (II) или его щел. соли низшим алкилхлоркарбонатом в разб. водн. р-ре NaOH. 0,1 моля II растворяют при нагревании в р-ре 0,1 моля KOH в 75 *мл* воды. К полученной смеси прибавляют при ~20° низший алкилхлоркарбонат, смесь встряхивают 2 часа, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 200 *мл* лигроина и после перекристаллизации из соответствующего р-рителя выделяют I (указаны R, т. пл. в °C): C_2H_5 (Ia), 106—108; *н*-C_3H_7 (Iб), 79—81; *н*-C_4H_9 (I в), 84—85. Водн. р-ры, содержащие 0,00001—0,001% Ia или Iб и 0,5% ацетона, в дозе 1,12 *кг/га* задерживали рост и корнеобразование бобов, овсюга, риса, редиса и подсолнечников на 95—99, 53—81, 18—27, 10—70 и 57—66% соответственно. В. Лившиц

9Л535. **Средство для уничтожения растительности и для предотвращения нежелательного роста растений.** Scherer Otto, Stähler Gerhard, Gassner Gustav. Mittel zur Vernichtung und Verhinderung unerwünschten Pflanzenwuchses. [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ, 1061123, 17.12.50.—Оловоорганические соединения общей ф-лы $(CH_2{=}CH)_nSnX_{4-n}$ (X = OH, Cl, остаток органич. к-ты, меркаптана, сульфамида или имида к-ты), получаемые методами, описанными ранее (РЖХим, 1957, № 22, 71689 и 71690), обладают гербицидным действием. В случае послевсходовой обработки получают следующие результаты (перечисляются в-во, доза в *г*/$м^2$, повреждение соответственно кукурузы и полевой горчицы через 30 дней после обработки по 5-балльной шкале): симазин (I), 0,1, 1,3; I, 0,05, 0,3; хлористый тривинилстаннан (II), 0,2, 5, 5; II, 0,1, 4, 5; II, 0,05, 3, 5. При предвсходовой обработке получены следующие данные (перечисление аналогично вышеприведенному, но повреждения растений оценивались через 36 дней); I, 0,25, 0, 5; II, 0,75, 3, 5; II, 0,5, 2, 5; II, 0,25, 2, 5. При обработке почвы 60%-ной эмульсией хлористого тривинилстаннана при дозе 3—5 *г*/$м^2$ наблюдается полное уничтожение всех сорняков в течение 8—14 месяцев. И. Мильштейн

См. также: Инсектициды: произ-во 9Л112, 9Л159. Бактерициды и фунгициды: синтез 9Ж188; произ-во 9Л181; защита древесины 9М25, 9М35, 9М36; действие на цвет яблок 9Н56; на дрожжи 9Н94. Регуляторы роста: произ-во 9Л113, 9Л148, 9Л152, 9С767; содержание в растениях 9С755; действие 9С751—9С754, 9С756—9С757

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

9Л536. **Механизм чувствительности фотографической эмульсии к действию света и ионизирующих излучений.** Богомолов К. С., «Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1960, 5, № 5, 376—379.—Обзор. Библ. 31 назв.

9Л537. **Влияние примеси сернистого серебра на спектральное поглощение галогенидосеребряных эмульсий, фотохимически окрашенных при низких температурах.** Сёра Т. Я., Гуменюк А. Г «Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1960, 5, № 5, 321—326.—Исследовано влияние примеси золя сульфида серебра к мелкозернистым бромо- и хлоросеребряным эмульсиям на образование центров поглощения света при низких температурах. О. Мартыненко

9Л538. **О способе модификации фотографических характеристик желатин.** Steigmann Albert. Note sur un moyen de modifier les caractéristiques photographiques des gélatines. «Sci. et inds photogr.», 1960, 31, № 5, 177 (франц.).—Фотографически активные примеси желатины и сама желатина образуют с ионами серебра или других благородных металлов стабильные комплексы. Обработка желатины солями Ag, Au, Pd и Ir снижает активность желатины. Ионы Ag^+ замедляют созревание и способствуют повышению светочувствительности, ионы Au^+ слабо десенсибилизируют и замедляют образование вуали, а ионы Pd^{2+} и Ir^{3+} — энергичные тормозители хим. созревания и ингибиторы вуали. Выбором кол-ва указанных ионов, вводимых в желатину до изготовления эмульсии, можно уменьшить образование вуали без потери чувствительности и даже повысить чувствительность при соответствующем удлинении продолжительности созревания. О. Мартыненко

9Л539. **Химическая сенсибилизация фотографических эмульсий.** Polster Alfréd. Foto-emulziók kémiai érzékenyítése. «Kép-és hangtechn.», 1960, 6, № 5, 136—139 (венг.)

9Л540. **О нуклеиновых кислотах желатины.** Pouradier Jacques, Accary Anne-Marie. Sur les acides nucléiques présents dans les gélatines. II. «Sci. et inds photogr.», 1960, 31, № 8, 301—303 (франц.).—Определено содержание нуклеиновых к-т — рибонуклеиновой (I) и дезоксирибонуклеиновой (II) в фотографич. желатинах, зависящее от свойств материалов для изготовления желатины и условий их обработки. Для уточнения влияния этих факторов определяли содержание I и II в ходе экстрагирования желатины из коллагена. Приведены результаты для пяти желатин и различного числа экстрагирований из одного и того же сырья (телячья кожа, кости), подтверждающие прежние наблюдения, что содержание нуклеиновых к-т зависит от свойств исходных продуктов и изготовления желатины, причем влияние числа экстрагирований различно в отношении I и II, что связано с неодинаковой стабильностью этих к-т. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 5, 20763. О. Мартыненко

9Л541. **Защитные слои на фотографических бумагах.** Holbe Oskar, Schönrock Dieter. Zur Schutzschicht photographischer Papiere. «Bild und Ton», 1960, 13, № 10, 294—296 (нем.).—Для улучшения поверхности фотографич. бумаг, устранения эффекта последующего задубливания, повышения прочности светочувствительного слоя и улучшения глянцевания фотобумаг в состав желатинового защитного слоя фотобумаг вводят альгинат, агар-агар, поливиниловый спирт и натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы. В. Крол

9Л542. **Приготовление амидолового проявителя.** Schimmrich Karl Richard. Das Amidol — ein merkwürdiger Entwickler. «Bild und Ton», 1960, 13, № 9, 279—280 (нем.).—Приведен состав амидолового проявителя для бумаг, в 1 *л* воды растворяют 25 *г* Na_2SO_3, наливают в белую кювету нужное кол-во р-ра и несколько капель р-ра фенолфталеина, затем прибавляют 10%-ный р-р $K_2S_2O_5$ до исчезновения розовой окраски. На 100 *мл* нейтр. р-ра Na_2SO_3 вводят 0,5 *г* амидола; для уменьшения вуали можно прибавить несколько капель 10%-ного р-ра KBr. Проявитель рекомендован для обычных и газопечатных бумаг. О. М

9Л543. **Некоторые производные *о*-хинондиазида для фотомеханической репродукции.** Bukač Zbyněk. Některé deriváty *o*-chinodiazidů ve fotomechanické reprodukci. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 9, 457—460 (чешск.; рез. русск., англ.).—Этерификация сульфогрупп или введение амидной группы в сульфогруппы производных нафтохинон-1,2-диазид-5-сульфокислоты (I) не оказывают влияния на светочувствительность материалов, применяемых в фотомеханич. репродукционных процессах. При переносе изображения на металлич. пластину светочувствительность слоев, содержащих I, в значительной степени зависит от толщины слоя. При произ-ве сенсибилизированных материалов для получения печатных форм для хорошей воспроизводимости результатов необходимо тщательно выдерживать принятую толщину светочувствительного слоя. В. Крол

9Л544. **Современное состояние теории и практики процесса фиксирования.** Mutter E. Der Fixierprozeß in Theorie und Praxis nach dem neuesten Stand der Forschung. «Photo-Techn. und -Wirtsch.», 1960, 11, № 10, 368—371, 374, 376, III (нем.; рез. франц., англ., исп.).—Обзор, суммирующий последние данные о трудно растворимых и легко растворимых комплексных соединениях, продуктах взаимодействия AgHal и тиосульфата натрия. Разобрана зависимость скорости фиксирования от производственных условий. Приведены кривые изменения содержания серебра в фиксажах при различных системах циркуляционной (замкнутой) регенерации серебра. Библ. 42 назв. В. Крол

9Л545. **О соотношении основных сенситометрических показателей свойств фотографических эмульсий при цветном проявлении.** Абрамова Т. В., Чельцов В. С. «Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та», 1959, вып. 29, 33—42.—Исследовано соотношение величин оптич. плотности, светочувствительности и коэф. контрастности для изображений из серебра и красителя на различных по зернистости фотографич. эмульсиях при цветном проявлении. О. Мартыненко

9Л546. **Исследование количественных характеристик передачи объекта фотографическими слоями переменной толщины.** Егорова М. С., Богомолов К. С. «Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та», 1959, вып. 32, 63—67.—Исследовано влияние толщины эмульсионного слоя пластинок МР, применяемых в микроавторадиографии, на соотношение размеров радиоактивных источников-объектов и их изображений на радиоавтографе. О. Мартыненко

9Л547. **Определение чувствительности фотопластинок в условиях микрорадиографии.** Егорова М. С., Богомолов К. С. «Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та», 1959, вып. 32, 53—62.—Исследована чувствительность пластинок для микроавторадиографии МР и МК с различной толщиной эмульсионного слоя. Г. Д.

9Л548. **Печать узкопленочных фильмокопий на студиях кинохроники.** Гордийчук И. Б. «Техника кино и телевидения», 1960, № 8, 55—60.—Рассмотрены вопросы печати узкопленочных фильмокопий на студиях кинохроники. Приведены различные технологич. схемы печати изображения и фонограммы с негативов на 35-*мм* пленке и требования к качеству исходных негативов. Указаны пути улучшения качества узкопленочных фильмокопий — применение иммерсионной печати и замена фотографич. фонограмм магнитными. О. Мартыненко

9Л549. **О проектировании проявочных машин для обработки черно-белых фильмокопий.** Трофименко П. Г., Тихонович С. Е., Заборовский Б. А. «Техника кино и телевидения», 1960, № 9, 41—43.— После критич. замечаний по конструкциям проявочных машин рассмотрены операции обработки. Методом меченых атомов установлено, что для позитивных пленок фиксирование при условии хорошей промывки заканчивается в 30—40 сек. Промывка может быть проведена за 30—60 сек. с применением трех встречных каскадов или струй. Продолжительность сушки обычной позитивной пленки может быть доведена до 30—45 сек. применением направленной струи воздуха с т-рой до 70°. О. Мартыненко

9Л550. **Хранение негативов в условиях тропического климата.** Henn R. W., Olivares I. A. Tropical storage of processed negatives. «Photogr. Sci. and Engng», 1960, 4, № 4, 229—233 (англ.).—Исследовали хранение негативов в условиях тропич. климата с применением фунгицидов, препятствующих развитию плесневых грибов. Негативы хранили в бумажных конвертах с применением бумажных прокладок. Конверты и прокладки пропитывали р-ром фунгицида. Контрольные опыты проводили без пропитывания фунгицидом и без конвертов. Опыты проводили в местности с тропич. климатом. Максим. влажность достигала ≈100%, а миним. во влажное время года от 63 до 75%, в сухое — от 50 до 60%; средняя т-ра была ~28°. Рекомендовано применение конвертов из плотной непористой бумаги, не содержащей металлич. частиц и прокладок из менее плотной и более пористой бумаги. Наилучшим фунгицидом оказался C_6Cl_5ONa. О. М.

9Л551. **Применение современных фотоматериалов для фотографирования в электронном микроскопе.** Фомина И. А., Боголомов К. С., «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 1015—1018.—Приведены характеристики пластинок для электронной микроскопии: спектральные тип I, диапозитивные и электронографич. тип III, микрорадиографич. МК (ядерные) и микрорадиографич. МР (ядерные) НИКФИ. Приведены: средний диаметр непроявленных кристаллов, весовая конц-ия галогенида серебра, расстояние между микрокристаллами, толщина слоя, разрешающая способность для света и электронов. Приведены кривые зависимости D от энергии электронов при постоянной плотности заряда и от интенсивности электронного пучка. Пластинки МК и МР не обнаруживают отступления от закона взаимозаместимости во всем интервале обычных интенсивностей. Эти пластинки имеют преимущество перед электронографич. тип III и спектральными тип I и рекомендованы для работы с электронными лучами. О. Мартыненко

9Л552. **Фотополупроводниковая бумага.** Горевой Р. Г. «Бум. пром-сть», 1960, № 8, 18.—При изготовлении фотополупроводниковой бумаги на основу наносят фотополупроводниковый слой окиси цинка и поливинилбутираля. Характеристика бумаги: вес 1 *м²* 110—120 *г*, толщина слоя 22 μ (±8%), влажность 4 (±1%), разрешающая способность ⩾20 линий на 1 *мм*; потенциал зарядки ⩾250 *в*, время темнового полуспада ⩾2 мин., светочувствительность ⩽2 сек. Рекомендуется для изготовления скоростных рентгенограмм, размножения чертежей и фотоснимков. Процесс получения изображения состоит из: образования электрич. заряда в фотополупроводниковом слое, экспонирования, проявления электрофотографич. проявителем и закрепления. О. Мартыненко

9Л553. **Основа из пропитанной смолой стеклянной ткани, покрытая светочувствительным слоем.** Eichorn Adrian. Glass fabric resin impregnated base coated with a light sensitive layer. [Screen Engineering Co.]. Пат. США 2848327, 19.08.58.—Прозрачная основа фотографич. пленки со стабильными размерами при изменении т-ры и влажности воздуха представляет собой стеклянную ткань (СТ), пропитанную полиэфирной смолой (ПЭС). Для гибкости материала к ПЭС добавляют пластификаторы (диэтилгликольфталат, гликольсукцинат, диэтилгликольоксалат, камфару). ПЭС внедряют в СТ протягиванием последней через бак с ПЭС, а затем между отжимными валиками с последующим нагреванием материала в течение 15—20 мин. при т-ре 95°. При этом ПЭС переходит в нерастворимое и неплавкое состояние, сохраняя свою прозрачность. Линейные полиэфиры для пропитки СТ получают сополимеризацией α-замещ. этиленовых соединений ф-лы $CH_2{=}CR'R''$ (R' — арил, винил, карбоксил, галоген, ацилокси-, карбалкокси-, алкокси, нитрильная группа; R'' = H или алкил) с ненасыщ. алкидной смолой, получаемой взаимодействием ненасыщ. дикарбоновой к-ты с 2-атомным спиртом. ПЭС получают взаимодействием стирола и продукта р-ции этиленгликоля и малеиновой к-ты. Пропитанную СТ покрывают адгезивным слоем органич. пленкообразующего в-ва (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, меламиноформальдегидная смола, винильные смолы) с добавкой абразивного материала, что создает поверхность для нанесения чертежа, рисунка карандашом или тушью. На поверхность пропитанной смолой СТ наносят светочувствительный слой галогенида серебра, соли железа, диазосоединения или бихромата в соответствующих коллоидах. Б. Коростылев

9Л554. **Гидролизованные сополимеры винилацетата и ненасыщенных карбаматов.** Unruh Cornelius C., Smith Donald A. Hydrolysis copolymers of vinyl acetate and unsaturated carbamates. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2865893, 23.12.58.—Водорастворимый полимер, имеющий свойства поливинилового спирта, но способный задубливаться HCOH и пригодный для применения в качестве защитного коллоида в фотографич. эмульсиях, получают сополимеризацией 80—99% по весу винилацетата с 1—20% металлилкарбамата (или аллилкарбамата) и последующим гидролизом сополимера спирт. р-ром гидрата окиси щел. металла до образования водорастворимого полимера, содержащего 0,3—2,9% N. Пример: Смесь винилацетата 43 *г*, металлилкарбамата 0,58 *г*, перекиси бензоила 0,5 *г* и метанола 50 *г* выдерживают 4 суток при 50°, затем разбавляют 500 *мл* метанола и высаживают большим объемом воды. Осадок снова растворяют в метаноле и вторично высаживают водой. Полученный осадок растворяют в 75 *мл* метанола и гидролизуют 8 *г* 10%-ного р-ра NaOH в метаноле. Содержание N в гидролизованном продукте 0,3%. Из продукта получают прозрачные пленки, которые легко задубливаются водн. р-ром HCOH. В. Коростылев

9Л555. **Растворимые в воде соединения металлов и способ их получения.** Mendelsohn Meyer. Water-soluble metal compounds and process for making same. [Ions Exchange & Chemical Corp.]. Пат. США 2854441, 30.09.58.—При получении светочувствительного поливинилалкоголята Ag (I) в ~3%-ный р-р водорастворимой соли Ag в этиловом спирте (конц-ией ⩾85%) вводят в р-р поливиниловый спирт в виде порошка или пленки. Смесь кипятят, после чего I отделяют, промывают спиртом и сушат. В полученном таким образом продукте взаимодействия поливинилового спирта и Ag содержится 0,5—5% связанного Ag. В качестве катализаторов этого процесса можно применять растворимые в воде ацетаты щел. (в частности, Na и K). Пример. 100 *г* порошка поливинилового спирта смешивают с 500 *мл* этилового спирта и добавляют 15 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* воды. Смесь нагревают до кипения (~80°) и выдерживают в этих условиях 45 мин. I отфильтровывают, промывают спиртом и сушат. Содержание связанного Ag в I равно 0,5%. А. Петрашко

9Л556. **Светочувствительный слой и его изготовление.** Fuchsman Charles H., Charnas Lawren-

co I., Elliott Stanley B. Photosensitive composition of matter and method of making same. [Ferro Corp.]. Пат. США 2905554; 2905556, 22.09.59.—Светочувствительные слои состоят из смеси линейных полимеров (ЛП), при нагревании с катализаторами р-ции Фриделя — Крафтса (КФК) отщепляющих элементы HCl, воды, спирта, амина и образующих окрашенные полимеры с большим числом сопряженных двойных связей, окислы или негалогенные соли металлов, способные при действии HCl переходить в КФК, хлорированные углеводороды, преимущественно разветвленные, способные отщеплять HCl при облучении светом большой интенсивности, включающим УФ-лучи, и циклич. ненасыщ. кетоны, не содержащие свободных окси- или аминогрупп, напр. нафто- или антрахинон, по-видимому, играющие роль оптич. сенсибилизаторов. Отличительная особенность патента состоит в дополнительном введении в состав слоя монобензойнокислого эфира резорцина (I) в кол-ве от 0,05 до 4 ч. на 100 ч. ЛП. Это в-во прозрачно для УФ-лучей, но при действии света превращается в соединение (предположительно диоксибензофенон), сильно поглощающее УФ-лучи и препятствующее выцветанию изображения, обычному при длительном освещении источниками света, богатыми УФ-лучами. Особенность пат. 2905556 состоит в совместном применении I, защищающего изображение от выцветания, и солей 3-валентного церия (II), переходящих при нагревании в присутствии окислителей, напр. O_2 воздуха, в соединения высшей валентности, сильно поглощающие УФ-лучи и предохраняющие изображение от потемнения при продолжительном воздействии УФ-лучей. I и II применяют в кол-ве 0,05—4% при соотношении их в смеси от 1 : 0,01 до 0,01 : 1. В примерах приведена продолжительность освещения источником (120 *вт* на *см*^{2}) от 15 сек. до 2 мин., но указано, что возможно изготовление слоев, требующих от источника света (2 *вт* на *см*^{2}) экспозиции 0,001 сек.

Н. Спасокукоцкий

9Л557. Способ получения эмульсий, чувствительных к рентгеновским лучам. Groh Gyulané, Jr, Molnár Margit. Eljárás Röntgen-sugárra érzékeny emulziók előállítására. Венг. пат. 145332, 15.09.59.—Эмульсию получают осаждением галогенида серебра в среде защитного коллоида — желатины или синтетич. полимера. В р-р галогенида щел. металла вводят 0,04—0,08 *г* церия на 100 *г* Ag, а к аммиачному р-ру $AgNO_3$ прибавляют 15—40 *г* нитрата церия на 100 *г* Ag. Чувствительность и контрастность рентгеновской пленки с такой эмульсией, значительно выше, чем у обычных пленок с применением усиливающего экрана.

С. Розенфельд

9Л558. Везикулярные отпечатки и способ их изготовления. Schoen Andre. Vesicular prints and process of making same. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2908572, 13.10.59.—При изготовлении везикулярных отпечатков на подложку наносят водн. р-р гидрофильного коллоида с диспергированным в нем мелкозернистым твердым в-вом, имеющим показатель преломления, близкий к показателю преломления коллоида, и со светочувствительным диазосоединением. Этот материал предназначен для изготовления везикулярных отпечатков действием света с последующим действием влаги или повышенной т-ры. Принцип способа основан на образовании пузырьков азота в результате разложения диазосоединения. Отражение света пузырьками создает белизну изображения при рассматривании в отраженном свете и непрозрачность при рассматривании в проходящем свете. Пример. К 100 вес. ч. 33%-ного водн. р-ра фотографич. желатины прибавляют 15 *г* р-ра: вода 100 ч., двойная соль $ZnCl_2$ и *n*-диэтиламинобензолдиазонийхлорида 4 ч., тиомочевина 5 ч., лимонная к-та 4 ч. В полученный р-р вводят 5 ч. свежеприготовленного мелкодисперсного $BaSO_4$ и тщательно перемешивают до получения однородной суспензии, которую затем наносят на черную бумагу и высушивают. Печать с оригинала проводят УФ-лучами, а проявляют паром за 2 сек. Описаны некоторые варианты предлагаемого способа.

К. Мархилевич

9Л559. Новые красители производные 4,5-диарилоксазола и их применение в фотографии. Nouveaux composés contenant un noyau 4,5-diaryloxazole et leurs applications, notamment en photographie. [Kodak Soc. An.]. Бельг. пат. 542585, 28.08.59.—3-замещенные 4,5-дифенилоксазолинтионы-2 ф-лы I (R — алкил или арил; R′ и R″ — арилы), получаемые конденсацией α,β-дизамещ. α-окси-β-аминоэтиленов с тиофосгеном (II), применяют при синтезе цианинов и пульметинмероцианинов ф-лы (III) с остатком 4,5-диарилоксазола. Примеры. К р-ру 10 *г* хлоргидрата α-окси-α,β-*н*-бутиламиноэтилена и 5,6 *г* KOH в 20 *мл* C_2H_5OH и 4 *мл* воды прибавляют 3,8 *г* II и смесь оставляют на 30 мин. при 20°. После разбавления водой выделившуюся смолу экстрагируют эфиром, сушат Na_2SO_4, р-ритель отгоняют, остаток кристаллизуют из лигроина, получают I (R = *н*-C_4H_9; R′ и R″ = C_6H_5) (IV), выход 2 *г*, т. пл. 140°. Аналогично получают I (приведены последовательно R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5, 53, 163 (V); C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, 48,4, 216 (VI). При конденсации 62 *г* [α-окси-α-фенил-β-этиламино-β-(*n*-метоксифенил)]-этилена, полученного кипячением *n*-метоксибензоина с этиламином в течение 4 час., и 20,3 *г* II в 400 *мл* $CHCl_3$ получают смесь I (R = C_2H_5, R′ = = C_6H_5, R″ = *n*$CH_3OC_6H_5$) (VII) и I (R = C_2H_5, R′ = CH_3-OC_6H_5, R″ = C_6H_5) (VIII). При хроматографировании на Al_2O_3 смесью лигроина и бензола сначала десорбируется VIII, т. пл. 154°, а затем VII, т. пл. 180°. Синтезированы следующие III [приведены R, R′, R″, Q, выход в % (теор.), т. пл. в °C, максимум и граница сенсибилизации (в *мμ*) для хлоро- и хлоробромсеребряной эмульсий]: *н*-C_4H_9, C_6H_5, C_6H_5, $N(CH_2COOC_2H_5)C(S)S$, —, 139 (из бзл. и петр. эф.), 450, 490, 480, 510 (нагреванием 20 мин. на водяной бане 3,09 *г* IV с 1,52 *г* диметилсульфата (IX) и конденсацией с 2,19 *г* 3-карбэтоксиметилроданина (X) в 25 *мл* C_2H_5OH с 1,4 *г* триэтиламина в течение 10 мин.; C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5, $N(C_2H_5)$-$C(S)O$, 31, 177, 400, 440, —, — [из V из IX (нагревание 1 час при 100°) и 3-этилоксазолидинтиона-2-она-4]; C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5, $N(C_2H_5)C(S)S$, 64, 179, 450, 495, 485, 500; C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5, $N(CH_2COOH)C(S)S$, 30, 257, 480, 510, 460, 500; C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5, $N(C_2H_5)C(S)N(C_2H_5)$, 14, 182, 420, 445, —, —; C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, $N(CH_2COOC_2H_5)C$-$(S)S$ [из VI и IX (нагревание 30 мин. при 100°) и X], т. пл. 331°. Смесь 2,65 *г* 2-метил-4-*n*-метоксифенил-5-фенилоксазола и 2,1 *г* этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты нагревают 2 часа при 140°, прибавляют 4,07 *г* этилметилсульфата VII, 20 *мл* C_2H_5OH и 1,4 *г* триэтиламина, кипятят 15 мин., получают 3,3′-диэтил-4-фенил-4′-*n*-метоксифенил-5,5′-дифенилоксазолоцианинперхлорат, выход 22%, т. пл. 277° (из смеси C_5H_5N и воды); 3,3′-диэтил-4,4′,5,5′-тетрафенилоксазолоцианинперхлорат, т. пл. 281°.

М. Дейчмейстер

9Л560. Сенсибилизирующие красители из 2-метил-4,5-триметилентиазола. Stevens George. Sensitizing dyes from 2-methyl-5,6-dihydro-4-cyclopentathiazoles. [Sperry Rand Corp.]. Пат. США 2882160, 14.04.59.—Описаны красители производные 4,5-триметилентиазола-(4,5-циклопентентиазола), полученные из четвертичных солей 2-метил-4,5-триметилентиазола. Йодметилат 2-метил-4,5-метилентиазола (I) получен нагреванием 1 моля основания с 1,1 молем йодистого метила 8 час. в запаянной трубке при 100°. После обработки продукта эфиром и ацетоном выход 69%, т. пл. 105°. Анало-

гично получен йодэтилат 2-метил-4,5-триметилентиазола (II), выход 86°, т. пл. 116°. Ниже приведены краситель, выход после промывки водой и ацетоном и после кристаллизации из метанола в %, вид кристаллов, т. пл. в °C (с разл.), максимум спектрального поглощения в CH_3OH, максимум сенсибилизации и граница сенсибилизации в *мμ*; 1′,3-диэтил-4,5-триметилентиазоло-2′-цианинйодид [кипячением 2,95 *г* II, 4,1 *г* йодэтилата 2-йодхинолина в 20 *мл* абс. C_2H_5OH с 2 *г* триэтиламина (III)]; 93,5%; 58%; красновато-оранжевые иглы; 284°; 490; 540; 585. 3,3′-диэтил-4,5,4′,5′-*бис*-(триметилен)-тиазолокарбоцианинйодид (кипячением 4 часа смеси 5,9 *г* II, 8,8 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ (IV) и 15 *мл* пиридина); —; 3,2%; очень темные мелкие кристаллы; 258—260°; 580; —; —. 3,3′,3″-триметил-4,5,4′,5′,4″,5″-три-(триметилен)-тиазолопеоцианиндийодид (кипячением 4 часа смеси 5,6 *г* I, 8,8 *г* IV и 15 *мл* пиридина); —; 3,4%, мелкие зеленые кристаллы; 264°, 620, 665, 700. 3,3′-диметил-4,5-триметилентиазолооксакарбоцианинйодид (кипячением 20 мин. I и йодметилата 2-β-ацетанилиновинил-бензоксазола в 20 *мл* абс. C_2H_5OH с 2 *г* III; 85%, 61,5%, мелкие красные иглы с синим блеском; 272, 516, 560, 615. 3,3′-диэтил-4,5-триметилентиазолооксакарбоцианинйодид; —; —; синие кристаллы с металлич. блеском; 249—250°; 516, 560; 615. 3,3′-диметил-5′-хлор-4,5-триметилентиазолооксакарбоцианинйодид; —; 47; —; 280°; 516; —; —. 3,3′-диметил-5′-фенил-4,5-триметилентиазолооксакарбоцианинйодид; —; 29; —; 259°, 520; —; —. 3,3′,5′,6′-тетраметил-4,5-триметилентиазолооксакарбоцианинйодид; —; 70; —; 283°; 530; —; —. 3,1′,3′,3′-тетраметил-4,5-триметилентиазолоиндокарбоцианинйодид (кипячением 15 мин. I и 1,3,3-триметил-2-формилметилениндолина в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$; 72; 52; зеленые иглы; 236—238°; 524; —; —. 3,3′-диэтил-7-метил-4,5-триметилентиазолотиакарбоцианинйодид (кипячением 15 мин. II и этил-*n*-толуолсульфоната 2-β метилмеркаптопропенилбензтиазола в абс. C_2H_5OH с III); 24; 16; —; 278—280°; 540; —; —. 3-этил-1′-фенил-2′,5′-диметил-4,5-триметилентиазолопирроло-(3′)-диметинцианинйодид (кипячением 15 мин. II и 1-фенил-2,5-диметил-3-формилпиррола в абс. C_2H_5OH с пиперидином); —; 2,3; оранжевые кристаллы; 273—274°; 440; —; —. 3,3′-диэтил-4,5-триметилентиазолооксадикарбоцианинйодид (кипячением II и йодэтилата 2-δ-ацетанилинобутадиенилбензоксазола в абс. C_2H_5OH с III); 18; 11; зеленые иглы с золотистым блеском; 216°; 610; —; —. Йодметилат 2-*n*-диметиламиностирил-4,5-триметилентиазола (кипячением 1,5 часа I и *n*-диметиламинобензальдегида в абс. C_2H_5OH с пиперидином); 29,2; —; темно-красные иглы с синим блеском; 267; 470; —; —. 3-этил-5-(3′-этил-4′,5′-триметилентиазолинилиден-2′-этилиден)-тиазолидинтион-2-он-4 (кипячением II и 3-этил-5-ацетанилинометиленроданина в абс. $C_2H_5OH_4$ с III), 77,59 (переосажден CH_3OH из пиридинового р-ра); мелкие синие иглы; 233°, 556, —, —.

Т. Гневышева

9Л561. Способ получения родацианиновых красителей. Сытник З. П., Жилина Л. Д., Абдуллаев А. А. Авт. св. СССР 115961, 22.11.58.—Симметричные родацианиновые красители производные тиазолинона-4 общей ф-лы (I, где R = CH_3, C_2H_5; R′ = CH_3, C_2H_5, C_3H_5; A = C_6H_5; B = C_6H_5 или A и B вместе бензогруппа; Y = S или $C(CH_3)_2$; X — анион) получают в одну стадию взаимодействием 1 моля четвертичной соли 5-анилинометиленроданина (II) и 2 молей N-содержащего гетероциклич. основания в смеси пиридина, $(CH_3CO)_2O$

и триэтиламина при нагревании или обычной т-ре. II получают взамодействием 5-анилинометиленроданина с диалкилсульфатом. Пример. К аллилметилсульфату 2-метилмеркапто-5-анилинометилентиазолинона-4, полученному нагреванием (10 мин., 115—120°) 0,55 *г* 3-аллил-5-анилинометиленроданина с 0,38 *г* диметилсульфата, прибавляют 1,8 *г* этилэтилсульфата 2-метил-4,5-дифенилтиазола, 6 *мл* безводн. пиридина, 2,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,4 *мл* триэтиламина, смесь нагревают до растворения исходных в-в и оставляют на 24 часа. К смеси прибавляют 15 *мл* эфира, через 3—4 часа эфир сливают, остаток растворяют при нагревании в 40 *мл* спирта и прибавляют 50 *мл* 10%-ного р-ра KJ, нагретого до 60°. Через 3—4 часа выпавший I (R = C_2H_5, R′ = C_3H_5, A = B = C_6H_5, Y = S, X = J) отфильтровывают, промывают водой и спиртом, кипятят с 100 *мл* C_6H_6 и кристаллизуют из спирта темно-коричневые иглы с золотым блеском, выход 0,98 *г*, т. пл. 267° (разл.), λ(макс.) 620 *мμ* (сп.). Описаны I (приведены R, R′, A, B, Y, X, цвет и форма кристаллов, выход в %, т. пл. в °C и λ(макс.) в *мμ* в спирт. р-ре): C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5, S, $C_2H_5SO_4$, бронзовые пластинки, 75,3, 273—274 (разл.), 618; C_2H_5, C_2H_5, CH_3, CH_3, $C(CH_3)_2$, ClO_4, —, 50, 225—226 (разл.), 616.

В. Жиряков

9Л562. Трикарбоцианиновые красители, поглощающие в инфракрасной области. Heseltine Donald W., Brooker Leslie G. S. Tricarbocyanine infrared absorbing dyes. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2895955, 21.07.59.—Трикарбоцианины, производные 3,3-диметил-4,5-бензиндоленина (I), получают взаимодействием четвертичных солей I (в том числе сульфобетаинов) с дианилом глютаконового альдегида (II) в присутствии ангидридов жирных к-т. Возможно проведение р-ции в две стадии. 20,9 *г* I и 13,6 *г* 1,4-бутансультона нагревают 2 часа до 130°. После размельчения под ацетоном, промывки и сушки получают 1-ω-сульфобутилбетаин I (III), т. пл. 226—227° (из CH_3OH и ацетона), выход 71%. 17,3 *г* III и 16,6 *г* хлоргидрата II вводят в кипящий $(CH_3CO)_2O$ и перемешивают без нагревания 30 мин. По охлаждении отфильтровывают выпавший I—ω-сульфобутилбетаин 2-(6′-ацетанилидо-1′,3′,5′-гексатриенил)-3,3-диметил-4,5-бензиндоленина (IV), т. пл. 168—170° (разл.), выход 90%. 5,42 *г* IV, 3,45 *г* III и 1,4 *мл* триэтиламина в 30 *мл* C_2H_5OH нагревают 15 мин. с обратным холодильником, охлаждают, высаживают 100 *мл* эфира, декантируют, остаток растворяют в CH_3OH и осаждают NaJ динатриевую соль 1,1′-ди-(ω-сульфобутил)-3,3,3′,3′-тетраметил-4,5,4′,5′-дибензоиндотрикарбоцианина, т. пл. 243—245° (разл.), выход 83%. Взаимодействием дихлоргидрата II с метил-*n*-толуолсульфонатом I в присутствии CH_3COONa в $(CH_3CO)_2O$, с последующим переводом красителя в йодид (выход 41%), а из последнего обработкой с AgCl в хлорид, получают 1,1′,3,3,3′,3′-гексаметил-4,5,4′,5′-дибензоиндотрикарбоцианинхлорид, т. пл. 199—200°, выход 90%. Трикарбоцианины, поглощающие около 800 *мμ*, не пригодны для оптич. сенсибилизации фотографич. эмульсий, но могут быть применены при изготовлении светофильтров для ИК-лучей, а также при биологич. исследованиях, напр. для инъекций в кол-ве 0,1 *мг/кг* веса тела при определении скорости тока крови.

Н. Спасокукоцкий

9Л563. Светочувствительные слои. Chalkley Lyman. Photosensitive system. Пат. США 2829052, 1.04.58.—Для получения твердых слоев (ТС), чувствительных к УФ- и более коротковолновым лучам, содержащих коллагеноподобный белок и цианиды трифенилметановых красителей — 4,4′,4″-триаминотрифенилацетонитрил (I) или 4,4′,4″-триамино-3-метилтрифенилацетонитрил (II), 1 объем 10%-ного водн. р-ра желатины смешивают при 45° с 1/2 или 1/4 объема 1%-ного р-ра I в CH_3CN, смесь наносят на стеклянную пластинку и сушат в темноте. 1 *г* I в 9,6 *мл* 1 н. р-ра HCl разбавляют водой до 100 *мл*. 10 *мл* приготовленного р-ра смешивают с 20 *мл* воды, 30 *мл* 10%-ного р-ра желатины и 30 *мл* 91%-ного *изо*-C_3H_7OH при 50°. Смесь охлаждают до 35° и пропитывают бумагу. 25 *г* Magneta ABN

(General Dyestuffs Corp.) растворяют в 350 *мл* горячей воды, охлаждают до 45° и фильруют. К фильтрату прибавляют 5,3 *г* 95%-ного NaCN в 25 *мл* воды. Реакционную смесь оставляют на 12 час. в темноте. Продукт отфильтровывают, промывают 1 *л* воды и сушат при 50°. 10 *г* полученного в-ва растворяют при 25° в 75 *мл* триэтилфосфата и 25 *мл* воды. К профильтрованному р-ру прибавляют постепенно 100 *мл* воды (2 *мл* в час). Бесцветные кристаллы II отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме. Р-р 0,05 *г* I в 4 *мл* горячего CH_3CN охлаждают до 50° и смешивают с 34 *мл* 10%-ного р-ра желатины. Этим р-ром пропитывают фильтровальную бумагу в течение 20 час. Р-р *п*-толуолсульфоната II, приготовленный из 0,1 *г* II и 0,058 *г* *п*-толуолсульфокислоты (III) в 10 *мл* кипящего *изо*-C_3H_7OH, охлаждают до 50° и смешивают с р-ром 5 *г* желатины в 80 *мл* воды. 0,3 *г* I в 2,85 *мл* 1 н. HCl размешивают 5 час. в темноте или при желтом свете, разбавляют водой до 200 *мл* и охлаждают до 0°. К смеси прибавляют 10 *г* желатины и размешивают при 0° в течение 1,5 час. К смеси прибавляют ледяную воду до 500 *мл*, через 15 мин. р-р декантируют с желатины, которую промывают 500 *мл* ледяной воды, суспендируют с 150 *мл* воды и плавят нагреванием на кипящей водяной бане. 0,6 *г* I в 5,7 *мл* 1 н. HCl и разбавляют водой до 180 *мл*. Р-р смешивают с 480 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 10 *г* желатины и размешивают 9 час. при 20°. Р-р декантируют с желатины, последнюю промывают порциями 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH, суспендируют с 150 *мл* воды и плавят при 100°. Аналогично получают ТС из 0,3 *г* II, 0,175 *г* III в 30 *мл* *изо*-C_3H_7OH, 40 *мл* воды и 5 *г* желатины. Н. Широкова

9Л564. Арендиазосульфонаты арилгуанидинов. Herrick Clifford E., Jr. Arylguanidine arenediazosulfonates. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2861065, 18.11.58.—Описано получение светочувствительных арендиазосульфонатов арилгуанидинов, применяемых в литографии. Р-р 175 *г* Na-соли *п*-этоксибензолдиазосульфоната в 1750 *мл* воды и 70 *мл* CH_3COOH прибавляют к р-ру 1,3-ди-(*о*-толил)-гуанидина (I) в 700 *мл* воды и 620 *мл* CH_3COOH. Выход продукта 90%, т. пл. 147—149°. Аналогично получают 3,3′-диметокси-4,4′-бифенилтетразодисульфонат 1,3-ди-(*о*-толил)-гуанидина [т. пл. 153—155° (разл.)] и 4,4′-бифенилтетразодисульфонат 1,3-ди(*о*-толил)-гуанидина. Из Na-соли 3-хлор-4,6-диметоксибензолдиазосульфоната в лед. CH_3COOH и I получают красное масло, закристаллизовывающееся через 4 дня, выход 72%, т. пл. 162—164°. Na-соль *п*-ацетаминобензолдиазосульфоната и I образуют оранжевые кристаллы, выход 84%, т. пл. 176—180°. Действием $(C_2H_5)_2SO_4$ и щелочи на 2,2′-метилен-*бис*-(4-нитрофенол) получают 2,2′-метилен-*бис*-(4-нитрофенетол), который при каталитич. восстановлении над Pd/C превращается в 3,3′-метилен-*бис*-(фенетидин) (II). Хлоргидрат II диазотируют и прибавляют к I, при этом получают желтовато-коричневую массу, т. пл. 135° (разл.). Р-р двойной соли $ZnCl_2$ и N-бензил-N-этил-*п*-аминобензолдиазонийхлорида обрабатывают Na_2SO_3, получают Na-соль N-бензил-N-этил-*п*-аминобензолдиазосульфоната, которая при взаимодействии с I образует желтые кристаллы, т. пл. 175—178°. Н. Широкова

9Л565. Способ проявления фотографических изображений. Rzymkowski Johannes. Verfahren zum Entwickeln photographischer Bilder. Пат. ФРГ 973321, 21.01.60.—В качестве проявляющего в-ва применяют комплекс из поликарбоновой к-ты и соли металла с переменной валентностью, причем в этой соли металл имеет валентность ниже его высшей валентности. Пример. Аммиак *d* 0,91 разбавляют в 40 раз водой. В 80 *мл* такого р-ра вводят 9 *г* динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты и 20 *мл* 33%-ного р-ра $FeSO_4$, в результате чего в р-ре образуется железо (Fe^{2+})-аммонийная соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. Этот р-р имеет также десенсибилизирующие свойства. Окислившийся р-р можно регенерировать каталитически полученным водородом или катодным восстановлением. Проявитель состава: 80 *мл* 10%-ного р-ра тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, 3 *мл* 10%-ного р-ра триэтаноламина, 3 *мл* 10%-ного р-ра KBr, 10 *мл* 33%-ного р-ра $FeSO_4$ работает относительно быстро без вуали, сохраняет свои свойства при нагревании до 80° и выше и может быть применен для обработки задубленной пленки (соответствующим образом задубленной) при повышенной температуре. В качестве соли металла с переменной валентностью применяют также хлористый титан. О. Мартыненко

9Л566. Способ стабилизации проявленных фотографических отпечатков. Wuhrmann Horst, Lesueur Jacques. Procédé de stabilisation d'épreuves photographiques développées. [Ets Bauchet & Cie]. Франц. пат. 1212921, 28.03.60.—Проявленные фотографич. отпечатки стабилизуют в-вами, образующими комплексные соединения с галогенидами серебра при десенсибилизации этих галогенидов. Кол-во используемого комплексообразующего в-ва меньше по сравнению с обычно применяемыми. В качестве десенсибилизирующих в-в рекомендованы соли металлов, напр. $HgCl_2$ и органич. в-ва, напр., рубеиновая к-та, пикриновая к-та, хризоидин. Примеры р-ров: 1. NH_4CNS 150 *г*, $HgCl_2$ 2 *г*, бура 4 *г*, изопропиловый спирт 250 *мл*, вода дистил. до 1 *л*. 2. NH_4CNS 150 *г*, пикриновая к-та 2 *г*, бура 4 *г*, изопропиловый спирт 250 *мл*, вода дистил. до 1 *л*. О. Мартыненко

9Л567. Способ получения рельефных изображений. Plambeck Louis, Jr. Process for preparing relief images. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2892712, 30.06.59.—Для получения рельефных изображений экспонируют актиничным светом с длиной волны от 180 до 700 *мμ* через диапозитивное изображение твердый слой, состоящий из высокомолекулярного органич. полимера и содержащий катализатор или инициатор фотодеполимеризации. В сильно экспонированных участках происходит разложение полимера с образованием в-в с меньшим мол. весом, удаляемых, напр., испарением или растворением. В участках же неэкспонированных разложения не происходит. В результате получают рельефное изображение. Слой может состоять из нескольких полимеров (включая сополимеры) и непосредственно служить подложкой или может быть нанесен на подложку и содержать пигменты и мелкие частицы инертных неорганич. в-в, напр. стекла, кремнезема. Инициатор или катализатор можно вводить в р-р или дисперсию полимера. Р-ритель продуктов разложения и деполимеризации должен находиться в контакте со слоем полимера во время экспонирования, может быть введен в слой или нанесен на него. Пример I. Фотополимеризирующийся вязкий р-р 80 ч. жидкого, частично полимеризованного метилметакрилата и 1 ч. бензоина в 20 ч. жидких мономерных полиэтиленгликольдиметилакрилатов, содержащих в среднем 4 группы OCH_2CH_2, наносят слоем на лист (толщиной ~4 *мм*) из сополимера 80 ч. метилметакрилата и 20 ч. полиэтиленгликольдиметилакрилата, полученного фотополимеризацией жидких мономеров). Штриховой негатив монтируют на стеклянной пластинке и помещают над жидким вязким слоем эмульсионной стороной, отделенной от него расположенными по углам выступами (толщиной 0,25 *мл*). Полученный слой экспонируют 10 мин. ртутной лампой с расстояния 17 *см*. После этого стеклянную пластинку негативом отделяют от слоя вместе с полимером, образовавшимся в фотополимеризующемся жидком слое под прозрачными участками негатива. После полного удаления остатков жидкого слоя смесью из 85 ч. этилацетата и 15 ч. этилового спирта на верхней поверхности листа получают резкое рельефное изображение. Приведен ряд примеров с применением разных полимеров

и различной толщины слоев с изменением условий экспонирования и последующей обработки.

О. Мартыненко

9Л568. **Фотополимеризующаяся смесь, ее элементы и процесс получения рельефных изображений.** Martin Elmore Louis. Photopolymerizable compositions and elements and process of making reliefs therefrom. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2902365, 1.09.59.—Слой фотополимеризующейся смеси для получения рельефных матриц глубокой печати, проявляемый водн. р-рами органич. или неорганич. оснований, включает: а) 60—80% производного поливинилового спирта (I), в котором часть гидроксильных групп этерифицирована, ацетализирована или эстерифицирована группировками, содержащими свободные карбоксильные или сульфогруппы или их соли, а другая часть связана с алкильными или алкиленовыми остатками; б) 20—40% мономерного соединения (МС) с этиленовыми группировками, способными к присоединительной полимеризации, предпочтительно имеющими ≥двух двойных связей, не сопряженных между собой; в) от 0,01 до 5,0% фотоинициаторов полимеризации (ФП) напр., метилового эфира бензоина; г) 0,01—0,1% стабилизатора, преимущественно гидрохинона для предупреждения самопроизвольной полимеризации, мол. вес I от 10 000 до 100 000 и выше, с нейтрализационным эквивалентом предпочтительно от 200 до 1400. В качестве исходных полимеров для синтеза I применяют частично омыленные (на 20—90%) поливинилацетат или поливинилбутираль, а в качестве реагентов — Na- (или K-)-соль *о*-сульфобензальдегида (II) *м*-метакриламидобензальдегид (III), ацеталь из III и этиленгликоля, *п*-карбоксифеноксиацетальдегид, хлорацетальдегид, $(CH_3CO)_2O$, бицикло-2,2,1-гепт-5-ен-дикарбоновую-2,3, итаконовую, тримеллитовую и фталевую к-ты и их ангидриды, хлорангидрид монохлоруксусной к-ты, фенилизоцианат, фенилкарбамат. В качестве МС применяют 1,2-*бис*-(3′-метакриламидопропокси)-этан, 1,3-*бис*-(2′-метакриламидоэтокси)-бензол, диметакриловые эфиры полиэтилен-, три- и тетраметиленгликолей и триметакриловый эфир 1,2,4-бутантриола. Пример. 7,2 ч. дигидрата Na-соли II растворяют при 60° в смеси 25 ч. 95%-ного C_2H_5OH и 140 ч. ацетона, охлаждают до 20°, выделяют свободную к-ту II прибавлением 3 ч. 18 н. H_2SO_4 и отфильтровывают Na_2SO_4. К фильтрату добавляют 45 ч. частично омыленного (на 86—89%) поливинилацетата, перемешивают суспензию 45 мин. при 50°, охлаждают до 25°, прибавляют около 15 ч. 10%-ного р-ра метилата Na в CH_3OH, затем 60 ч. ацетона. Осадок поливинилацетат-(Na-*о*-сульфобензаль)-спирта (19/16/65) (IV) отфильтровывают, промывают ацетоном, диспергируют в ацетоне, снова отфильтровывают, промывают и получают 52 ч. белого твердого в-ва с нейтрализационным эквивалентом 1690. Смесь 3 ч. IV, 2 ч. 1,3-*бис*-(метакриламидо)-2-пропанола и 0,05 ч. метилового эфира бензоина растворяют в смеси 4 ч. CH_3OH и 5 ч. воды, наносят слой и испаряют р-ритель при неактиничном освещении. Полученный слой экспонируют 20 мин. на вращающемся столе (4 об/мин) четырьмя ртутными лампами 275-ватт на расстоянии 30—35 *см*. Неэкспонированные участки слоя удаляют промывкой в воде 2—3 мин. при 25—30° и получают прочный и четкий позитивный рельеф. Н. С.

9Л569. **Усовершенствования в изготовлении светочувствительных диазотипных материалов.** Murray Humphrey Desmond, Parry Eric. Improvements in or relating to the preparation of light-sensitive diazotype materials. Англ. пат. 832910, 21.04.60.—При изготовлении диазотипного материала на подложку наносят светочувствительный р-р, содержащий диазосоединение и сополимер стирола и малеиновой к-ты или сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой к-ты, после чего материал сушат. В качестве подложки берут бумагу, ткань, пластич. материалы. Пример. Смесь 750 *г* сополимера стирола и малеиновой к-ты (Люстрекс × 820), 3,500 *л* изопропилового спирта, 1,500 *л* CCl_4 и 75 *мл* дибутилфталата фильтруют, наносят на подложку, сушат, после чего наносят сенсибилизирующий р-р 4-диазо-1-диэтиламинобензола 900 *г*, резорцин 600 *г*, изопропиловый спирт 2 *л*, окись мезитила 1 *л*, лимонная к-та 300 *г*, тиомочевина 100 *г*, вода 1,5 *л*. Материал сушат, экспонируют и проявляют обычным способом. О. Мартыненко

9Л570. **Усовершенствование диазотипных материалов.** Murray Humphrey Desmond, Tanenbaum Arnold, Royer Richard Penn. Improvements in or relating to diazotype materials. [Ozalid Co., Ltd]. Англ. пат. 818911, 26.08.59.—Светочувствительный р-р для диазотипных материалов содержит диазосоединение, смешанное с мелкодиспергированной синтетич. катионообменной смолой, азокомпоненту и в-во, препятствующее образованию красителя. Пример. К р-ру состава: декстрин 0,5 *г*, лимонная к-та 0,125 *г*, тиомочевина 2,5 *г*, флороглюцин 0,1 *г*, вода до 25 *мл* при сильном перемешивании прибавляют 25 *мл* водн. дисперсии, 3 *г* катионообменной смолы (H-форма) (Zeo-Karb 225 фирмы Пермутит) и 1 *г* двойной соли $ZnCl_2$ и N,N-диэтиламинобензол-*п*-диазонийхлорида. Смесь наносят на подложку, сушат и после экспонирования бумаги проявляют парами аммиака позитивное изображение копии оригинала в виде пурпурных линий на белом фоне. О. Мартыненко

9Л571. **Протравные вещества основного характера, производные карбонилсодержащих полимеров и аминогуанидина.** Minsk Louis M. Basic mordants derived from the reaction of carbonyl containing polymers and aminoguanidine and their use. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2882156, 14.04.59.—Протравные в-ва, применяемые в фотографич. слоях для улучшения переноса кислых красителей при печати цветных изображений, получают конденсацией поливинилоксопроизводных с аминогуанидином. Метилвинилкетон полимеризуют в 1,4-диоксане (1 : 1) в присутствии 1% перекиси бензоила в качестве катализатора. Реакционную массу разбавляют диоксаном, продукт экстрагируют эфиром и получают полиметилвинилкетон (I). К 100 *г* I прибавляют смесь 840 *г* 1,4-диоксана и 360 *мл* лед. CH_3COOH, смесь перемешивают при нагревании и медленно прибавляют 240 *г* бикарбоната аминогуанидина (II), нагревают 15 мин., прибавляют 400 *мл* воды и затем 140 *г* Zn-пыли и 160 *мл* CH_3COOH, нагревают до перехода окраски из темно-коричневой в янтарно-желтую, смесь фильтруют и выливают в 10 *л* воды, содержащей 640 *г* 50%-ного р-ра NaOH. Жидкость декантируют и шелковистый осадок размешивают в четырех 3-*л* порциях воды, содержащих по 10 *мл* 50%-ного р-ра NaOH. Продукт растворяют прибавлением 400 *мл* воды и 150 *мл* CH_3COOH и получают 1390 *г* р-ра с содержанием 12,86% твердого в-ва. Последнее (390 *г*) медленно вводят в 12 *л* ацетона и извлеченный р-рителем полимер сушат в вакууме (38 *г*). Определение N показывает наличие 31 вес.% непрореагировавшего винилметилкетона (III) и 69 вес.% гуанилгидразона ацетата винилметилкетона (IV) ф-лы

$$—CH_2CH—C(CH_3)=N—NHC(NH_2)=NH \cdot CH_3COOH$$

Аналогично конденсацией I и II получают ряд продуктов, содержащих 43,9—16,3% III и 56,1—83,7% **IV**. Поливинилэтилкетоны с II образуют продукт, содержащий 76,2% C, 8,8% H и 6,9% N. Поливинилпропилкетон (V) и II образуют продукт, содержащий ~12 вес.% гуанилгидразона ацетата винилпропилкетона и 88 вес.% непрореагировавшего V. Полиметилизопропенилкетон (VI) и II образуют продукт, содержащий 12 вес.% гуанилгидразона ацетата изопропенилметилкетона и 88 вес.% непрореагировавшего VI. Сополимеры (1 : 1) и (1 : 3) α-метилакролеина и метилметакрилата (VII) с II образуют продукт, содержащий ~44 вес.% частиц производных

гуанилгидразона α-метилакролеина и 50 вес.% **VII.** Сополимер (1 : 1) метакролеина и стирола (**VIII**) и **II** образуют продукт, содержащий 48,5 вес.% гуанилгидразона ацетата производного α-метилакролеина и 51,5 вес.% непрореагировавшего **VIII**. И. Соловьева

9Л572. Типографская краска, содержащая красный краситель и лактон кристаллического — фиолетового. Green Barrett K. Printing fluid containing a red dye and crystal violet lactone. [The National Gash Register Co.]. Пат. США 2850395, 2.09.58.—Описано приготовление типографской краски (ТК) из 3 ч. судана III и 3 ч. лактона кристаллич. фиолетового (3,3-*бис*-(*п*-диметиламинофенил)-6-диметиламинофталида) в 94 ч. хлорированного бифенила (48% Cl), которую наносят на бумагу, являющуюся адсорбентом. Бумагу получают нагреванием 20%-ной дисперсии крахмала в воде 15 мин. при 93°. 4 ч. 25%-ного аттапульгита водн. дисперсии и 1 ч. ТК наносят на подложку бумаги слоем толщиной 0,0127 *мм*. Сенсибилизированный материал при печати немедленно образует темно-красное изображение. На несенсибилизированном материале получается красное изображение. Н. Широкова

См. также: Фотографические материалы. Галогениды серебра 9Б551, 9Б636. Оптические сенсибилизаторы 9Ж163. Оптически отбеливающие в-ва 9Л227—9Л229

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *А. И. Гольбиндер*

9Л573. О скорости окисления окиси азота после взрыва. Koslewa Dimka. Über die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickstoffoxydes nach der Sprengung. «Bergakademie», 1960, **12**, № 8, 423—425 (нем.).—Исследована кинетика окисления NO (I) кислородом воздуха. Расчетом по кинетич. данным и опытам в лабор. условиях и в шахте показано, что при малых конц-иях I окисление происходит очень медленно. В связи с этим в отравлениях рабочих шахт продуктами взрыва существенную роль может играть присутствие **I**. В. Горбунов

9Л574. Получение и свойства серебряной соли нитроцианамида. Okazaki Kazumasa, Yanagizawa Takeru, Shishido Yasuhisa. «Когё каяку кёкайси, J. Industr. Explos. Soc., Japan», 1960, **21**, № 1, 12—15 (японск.; рез. англ.).—Серебряную соль нитроцианамида (I) получают в три стадии: 1) Растворяют при 40° 10,4 *г* нитрогуанидина в 42 *г* 28,6%-ного водн. р-ра KOH и при перемешивании добавляют 13,5 *г* солянокислого метиламина. Полученный вязкий р-р нагревают до 60° и при этой т-ре выдерживают 20 мин. Охлаждают р-р до 6°, отфильтровывают высадившийся 1-метил-3-нитрогуанидин (II), промывают его 30 *мл* холодной воды и последовательно перекристаллизовывают из воды и 95%-ного этилового спирта, выход **II** 70,3%, т. пл. 159—161°; 2) 10 *г* **II** растворяют в 30 *мл* 70%-ной HNO_3, р-р разбавляют 100 *мл* воды, охлаждают до 10° и добавляют 5 мин. р-р 12,4 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, через 20 мин. отделяют 1-метил-1-нитрозо-3-нитрогуанидин (III), тщательно промывают его холодной водой и перекристаллизовывают из метанола, выход **III** 89,1%, т. пл. 118°; 3) при т-ре не выше 0° и непрерывном перемешивании к 60 *мл* 2,6%-ного р-ра NaOH медленно добавляют р-р 4,4 *г* **III** в 150 *мл* воды, после выдержки при ~20° добавляют 19,8 *г* 12,7%-ной HNO_3, далее приливают р-р 5,1 *г* $AgNO_3$ в 15 *мл* воды, отфильтровывают осадок I и промывают теплой водой. Общий выход I с учетом продукта, регенерированного из промывной воды, 86,2%. Растворимость I в воде составляет 0,007% при 10,8° и 0,103% при 83°. Время задержки вспышки составляет 16 сек. при 160° и 1,2 сек. при 210°. По чувствительности к удару I подобен диазодинитрофенолу, а по чувствительности к трению подобен стифнату свинца. Скорость детонации I мало зависит от материала оболочки и составляет при плотности 0,8 *г/см*³ и диаметре медной оболочки 6,5 *мм* 3060 *м/сек*. Скорость горения I при плотности 2,5 *г/см*³ 4,49 *см/сек*, при плотности 3,5 *г/см* 4,36 *см/сек*. Для инициирования взрыва I раскаленной проволокой необходима такая же плотность тока, что и для тетразена и гремучей ртути, и меньшая, чем для азида свинца. При силе тока 0,99 *а* время возбуждения составляет 4,5 *м/сек*. В. Збарский

9Л575. Смеси хлората калия с маслами, как взрывчатые вещества, удельный объем газообразных продуктов, выделение энергии и температура взрыва. Huhtanen I. Über Kaliumchlorat-Öl-Gemische als Sprengstoffe und ihr spezifisches Gasvolumen, den Energieinhalt und ihre Explosionstemperatur. «Explosivstoffe», 1960, **8**, № 9, 189—194 (нем.).—Расчетом показано на примере парафиновых углеводородов от C_8 до C_{20}, что удельный объем газов, теплота и т-ра взрыва стехиометрич. смесей хлората калия с маслами практически не зависят от числа углеродных атомов и строения углеводорода, применяемого в качестве горючего. Действие взрыва смесей, содержащих различное кол-во масла, оценено экспериментально с помощью бризантометра спец. конструкции. Результаты сопоставимы с расчетной теплотой р-ции для каждой смеси. В. Горбунов

9Л576. Качественная реакция на мононитротолуолы с пентацианоаминоферратом натрия. Hackett C. B., Clark R. M. A qualitative test for mononitrotoluenes with trisodium pentacyanoamminoferrate, «Analyst», 1960, **85**, № 1014, 683—684 (англ.).—Для быстрого качеств. определения мононитротолуолов (МНТ), когда цветная р-ция Яновского не может быть использована, предложено применять пентацианоаминоферрат натрия (I). Определение включает две стадии: восстановление нитросоединения в нитрозосоединение и обработка последнего р-ром **I**, приводящая к образованию цветного комплекса по ур-нию: $Na_3[Fe(CN)_5NH_3] + RNO \rightarrow NH_3 + Na_3[Fe(CN)_5RNO]$. Р-ция в некоторых случаях идет только на свету. Нитросоединения дают следующее характерное окрашивание: *о*-нитротолуол ярко-розовое или красное, *м*-нитротолуол красновато-фиолетовое, *п*-нитротолуол фиолетово-голубое, нитробензол красновато-фиолетовое, 2,4-динитротолуол (II) и 2,4,6-тринитротолуол (III) фиолетово-красное. Для качеств. определения МНТ в смеси с II и III рекомендуется использовать одновременно р-цию Яновского. При этом изомеры МНТ не дают окрашивания, II дает голубое, а III ярко-красное окрашивание. Методика определения: 1 каплю или 10 *мг* образца растворяют в 3 *мл* горячего спирта, добавляют 7 капель 10%-ного водн. р-ра $CaCl_2$ и ~50 *мг* цинковой пыли, нагревают содержимое пробирки на водяной бане до кипения, кипятят 1 мин., фильтруют и охлаждают фильтрат до ~20°. 4 капли холодного фильтрата разбавляют 2 *мл* дистил. воды, прибавляют 1 каплю 1%-ного р-ра I и наблюдают за изменением окраски. Полученные результаты рекомендуется проверять контрольными опытами с чистыми изомерами МНТ. В. Збарский

9Л577. Способ замедления скорости желатинизации при изготовлении желатинированных или полужелатинированных взрывчатых веществ. Wahrenholz Hans-Georg. Verfahren zur Verzögerung der Gelatinierungsgeschwindigkeit bei der Herstellung von gelatinösen oder halbgelatinösen Sprengstoffen. [Wasag-Chemie Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1064406, 11.02.60.—Для замедления процесса желатинизации нитроцеллюлозы (НЦ) при изготовлении взрывчатых в-в (ВВ) предложено

предварительно пропитывать НЦ солевым р-ром, затем смешивать ее с твердыми компонентами ВВ и лишь после этого добавлять жидкие нитроэфиры. При такой последовательности операций резко снижается скорость проникновения пластификатора в мицеллярную структуру НЦ и предотвращается образование клейкой резиноподобной массы. Метод обеспечивает также более равномерное распределение компонентов в желатинированных ВВ. Полученные ВВ отличаются меньшей чувствительностью к удару по сравнению с ВВ, изготовленными обычными способами; процесс патронирования может быть полностью автоматизирован. Примеры: 1) 0,9 *кг* сухой НЦ обрабатывают в центрифуге 30—50%-ным р-ром NH_4NO_3, вытесняя таким образом заключенный в ней воздух, и смешивают с предварительно приготовленной смесью твердых компонентов, состоящей из 10 *кг* $NaNO_3$, 11,6 *кг* нитротолуола, 1 *кг* древесной муки и 0,2 *кг* Fe_2O_3, после чего добавляют 21,3 *кг* нитроглицерина и продолжают смешение; 2) Влажную НЦ (3,6 *кг* в пересчете на сухой продукт), содержащую ~35% воды, обрабатывают ~30 *л* 40—50%-ного р-ра NH_4NO_3 описанным выше способом. Полученную НЦ, содержащую ~30% солевого р-ра, истирают, просеивают через сито с ячейками 3 *мм* и смешивают с приготовленной смесью твердых компонентов, состоящей из 180 *кг* NH_4NO_3, 26 *кг* нитротолуола, 6 *кг* древесной муки и 0,6 *кг* Fe_2O_3, затем добавляют 87,3 *кг* смеси нитроглицерина с нитрогликолем в соотношении 80 : 20 и продолжают смешение еще 15 мин. Г. Шутов

9Л578. Пластичное предохранительное взрывчатое вещество. Plastischer Sicherheitssprengstoff. [Fritz Frutiger]. Швейц. пат. 347469, 15.08.60.—Предложено предохранительное пластичное взрывчатое в-во (ПВВ), не содержащее жидких нитроэфиров, с высокой детонационной способностью и малой чувствительностью к удару. В качестве пластификатора используется эмульсия масла или жидкого углеводорода в водн. р-ре нитратов, хлоратов и перхлоратов щел. или щел.-зем. металлов. Эмульсию стабилизируют введением небольших кол-в декстрина, агар-агара и полигликолевого эфира. Пример эмульсии (в %): $Ca(NO_3)_2$ 40—50, NH_4NO_3 20—30, $NaNO_3$ 2—5, касторовое масло 0,5—1,0, агар-агар 2—4, полигликолевый эфир 0,5—1,5, вода 20—30. Мощность ПВВ может быть существенно увеличена введением до 15% высокобризантных взрывчатых веществ (тэн, гексоген, тетрил) и порошкообразного алюминия. В. Горбунов

См. также: Взрывчатые в-ва. Катодно-лучевой полярограф. для анализа взрывчатых в-в 9Д165. Органич. тиосульфенаты 9Л93. Новая перекись циклопарафинового ряда 9Л118

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ
VII

Рефераты 9М1—9М366 | № 9 | 10 мая 1961 г.

М. ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ, ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ, ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. П. Хованская, Ю. С. Чельцова*

9М1. **Зависимость прочности на разрыв в поперечном направлении от влажности и температуры (в пределах от 0 до 100°) для древесины дуба, бука и ели.** Goulet Marcel. Die Abhängigkeit der Querzugfestigkeit von Eichen-, Buchen- und Fichtenholz von Feuchtigkeit und Temperatur im Bereich von 0° bus 100° C. «Holz Roh- und Werkstoff», 1960, 18, № 9, 325—331 (нем.; рез. англ.).—На спец. приборе определяли изменение прочности на разрыв в поперечном направлении образцов древесины (Д) дуба, бука и ели в зависимости от влажности при 20°, а также при быстром изменении т-ры в пределе 0—100°. Установлено, что при влажности Д < 10% прочность на разрыв еловой Д в тангенциальном направлении мало изменялась с т-рой. Напр., при 3,5%-ной влажности прочность на разрыв при нагревании от 0 до 100° уменьшалась на 6%; в аналогичных условиях прочность буковой Д снижалась на 22, дубовой — на 24%. Для сырой Д уменьшение прочности соответственно равнялось 61, 70 и 78%.
Н. Рудакова

9М2. **Влияние ионизирующей радиации на лигнин и древесину.** Hachihama Yoshikazu, Takamuku Setsuo. «Korē kагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1043—1046, A57 (японск.; рез. англ.).—Древесную муку красной сосны (*Pinus densiflora* S. et Z.) и природный лигнин (Л) Браунса облучали на воздухе γ-лучами в конц-ии 4×10^6 ф.э.р. В результате разложения углеводов уменьшилось содержание холоцеллюлозы и α-целлюлозы, а при конц-ии 10^8 ф.э.р. α-целлюлоза почти совсем исчезла. Л из облученной древесной муки легко экстрагировался спиртом или диоксаном, и после ее обработки сульфитом натрия кол-во растворенной лигносульфоновой к-ты увеличилось по сравнению с контрольным образцом в три раза. Экстрагированный Л обладал почти одинаковыми хим. свойствами с контрольным. При облучении Л хим. изменений не обнаруживалось; но в древесине после облучения увеличилось содержание гваяцилкарбинольных радикалов, у Л такого увеличения не наблюдалось. Сделан вывод о том, что изменение свойств Л, наблюдаемое только при облучении древесины, вызывается главным образом разложением углеводов и расщеплением лигнинуглеводной связи.
В. Высотская

9М3. **Реакция лигнина с фенолсульфокислотами.** Nakajima Kouji, Hachihama Yoshikazu, Brauns Friedrich Emil. «Korē кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1046—1050, A57 (японск.; рез. англ.).—Считается, что при взаимодействии лигнина (Л) с фенолом OH-группа в α-положении боковой цепи фенилпропанового звена реагирует с водородным атомом фенола в орто- и пара-положениях, причем удаляется вода и образуется С—С связь. Для подтверждения такого взгляда были проведены р-ции взаимодействия Л красной сосны (*Pinus densiflora* S. et Z.) и природного Л ели с орто- и парафенолсульфокислотами. Р-ции идут при 60—80°, с образованием водорастворимых соединений Л с фенолсульфокислотами. Ортокислота более реакционноспособна в отношении Л, чем паракислота. В результате анализа продуктов окисления Л нитробензолом установлено, что часть молекулы Л, образующая ванилин, реагировала главным образом с атомом водорода, в пара-положении к гидроокисной группе фенолсульфокислоты с образованием связи С—С.
В. Высотская

9М4. **Исследование химического состава тростника *Phragmites communis*. I. Эфиры глицерина и высших спиртов.** Simionescu Cristofor, Diacohescu Eleonora, Feldman Dorel. Contribution à l'étude de la composition chimique du roseau. I. Les esters de la glycérine et des alcools supérieurs. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 5, № 1, 57—65 (франц.).—Исследованы экстрактивные в-ва тростника, извлекаемые различными органич. р-рителями (смесь спирт-бензол 1 : 1, спирт, сероуглерод, ацетон, ксилол, бензол, хлороформ, трихлорэтилен, петр. эфир, серный эфир, CCl_4). Наибольшее кол-во в-в извлекается смесью спирт-бензол. Экстрактивные в-ва состоят из 66,57% жирных к-т; 31,82% неомыляемых и 1,11% глицерина.
А. Х.

9М5. **Брикетирование коры и опилок.** Millstein Harald, Mørkved Karl. Brikettering av barkog sagflis. «Norsk skogind.», 1960, 14, № 5, 182—185, 187—194 (норв.; рез. англ.).—Исследованы влияние влажности прессуемых древесных отходов и т-ры в прессах на свойства получаемых брикетов (Б) при стандартном давлении прессования (1000 *кг/см²*) и зависимость между этими факторами. Для опытов были взяты сосновые и еловые опилки (О); в качестве связующих материалов: 5% молотой еловой коры (К) или 2% концентрата отработанного сульфитного щелока (порошок). Качество Б оценивалось по их прочности. Наи-

лучшей прочностью отличались Б с 8—10%-ной влажностью; их качество постепенно улучшалось с подъемом т-ры прессования от 20 до 100°. При влажностях 12—15% и выше качество Б резко падало. Влияние связующих проявляется только при повышенных влажностях. Б из одной только К характеризуется хорошими свойствами в широких пределах т-р и влажностей. На основе результатов лабор. исследований приготовлены Б в производственных условиях. Сушку О и К производили отходящими дымовыми газами. Установлено, что К, содержащая 50—60% сухого в-ва, может размалываться в кулачковой мельнице до размеров, сравнимых с размерами О. Сосновая К брикетируется хуже еловой. Расход энергии на брикетирование К меньше, чем О. Брикеты с К набухают в воде меньше, чем не содержащие К. Брикеты из К крошатся меньше, чем Б из О. Результаты производственных опытов подтвердили результаты лабор. испытаний.
М. Нагорский

9М6. Влияние температуры измельченной древесины в момент прессования на свойства древесных пластиков. Минин А. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. ж.», 1959, № 5, 128—135.—С повышением т-ры прессматериала в момент прессования прочность и объемный вес изделий повышаются, а требуемое уд. давление прессования может быть значительно снижено. Наиболее резкое увеличение прочности и объемного веса изделий наблюдается при нагреве прессуемого материала в пределах 150—225° и особенно в пределах 180—225°. При выдержке в течение 2,5 мин. на 1 *мм* толщины готового изделия и уд. давления прессования 250 *кг/см²* оптимальными являются т-ры нагрева в пределах 185—200°. Рекомендуется при произ-ве прочных древесных пластиков перед снятием давления их охлаждение до 25—30°. Снятие давления должно производиться плавно. Процесс пьезотермич. обработки материала должен протекать в герметически закрытой прессформе. Из выводов автора

9М7. Использование активированных сосновых опилок для адсорбции фенолов. Kotkowski Stefan, Wojtkiewicz-Mateńko Bożenna. Zastosowanie aktywowanych trocin sosnowych do adsorpcji fenolu. «Przem. chem.», 1960, 39, № 10, 633—636 (польск.; рез. русск., англ.).—Сырые опилки не адсорбируют фенолов из водн. р-ров. При обработке опилок сперва конц. H_2SO_4, а затем 20%-ной NaOH и многократной промывке водой образуется гидроцеллюлоза, обладающая адсорбционными свойствами (1 ч. активированных опилок адсорбирует 3 *мг* фенола). Опилки, активированные описанным способом, адсорбируют соли, растворенные в питьевой воде, и могут быть использованы для ее приготовления, а также для удаления из воды солей железа. Из резюме авторов

9М8. Определение плотности древесины путем погружения в ртуть поперечных срезов древесины без коры. Ericson Börje. A mercury immersion method for determining the wood density increment core sections. «Rapp. Statens skogsforskningsinst. Avd. skogsprodukt.», 1959, № 1, 31, pp., ill. (англ.)

9М9. Сушка древесины в горячем масле или сходных веществах. Labus H. Die Trocknung von Holz in heißem Öl oder ähnlichen Stoffen. «Holzindustrie», 1960, 13, № 7, 229—233 (нем.).—Древесину (Д) сушат в нагретом до 100—130° масле. Вследствие более интенсивной передачи тепла от жидкой среды в Д, чем в случае газовой среды, процесс сушки ускоряется. Для устранения большой разницы во влажности отдельных участков высушенной Д, ее следует высушивать до влажности $\leqslant$ 8%. Процесс сушки можно контролировать только по т-ре Д, руководствуясь диаграммой т-ра Д — % влажности. Такие диаграммы следует составить для каждого вида Д. Выбор соответствующего масла или другого в-ва имеет большое значение для глубины проникновения. Д, высушенная таким способом, вследствие загрязнения поверхности не пригодна в дальнейшем для протравы, покраски и лакировки; следовательно, способ неприменим в мебельном произ-ве. В. Высотская

9М10. К вопросу образования основных продуктов пиролиза древесины. Козлов В. Н., Королева Н. И. «Тр. Ин-та химии. Уральский фил. АН СССР», 1959, вып. 5, 37—48.—Приведены соображения о механизме образования уксусной к-ты и ее гомологов, метилового спирта, альдегидов и кетонов, а также смолы, реакционной воды и неконденсируемых газов в процессе пиролиза древесины. Рассмотрена их термич. устойчивость в зависимости от тех или иных условий пиролиза. А. Хованская

9М11. Исследование процесса термического разложения древесины посредством дифференциального термического анализа. Keylwerth Rudolf, Christoph Norbert. Beitrag zur Untersuchung der thermischen Holzzersetzung mittels Differential-Thermo-Analyse. «Materialprüfung», 1960, **2**, № 8, 281—288 (нем.; рез. англ., франц.).—При исследовании процесса термич. разложения древесины (Д) взамен классического определения теплотворной способности применен метод дифференциального термич. анализа (ДТА), известный из минералогии. Его преимуществом является возможность регистрировать не только суммарное выделение тепла, но и по отдельным стадиям процесса разложения. Это имеет большое значение при оценке действия различных огнезащитных средств. Приведена методика ДТА применительно к Д. При одинаковых внешних условиях нагревают в печи по определенному режиму два в-ва. Одно из них — проба Д, а другое — инертное в определенных температурных пределах в-во. Измеряют и регистрируют как функцию времени разницу т-р обоих в-в и т-ру одного из них. Приведены термограммы Д разных пород и Д, пропитанной различными огнезащитными средствами. В. Высотская

9М12. К вопросу о влиянии влажности древесины на выход продуктов ее сухой перегонки. Корякин В. И., Акодус В. Я. «Сб. тр. Центр. н.-и. лесохим. ин-т», 1959, вып. 13, 22—26.—Приведены результаты систематич. контрольных наблюдений за работой вагонной непереоборудованной периодически действующей реторты на Сявском лесохим. комбинате. Наблюдали за 17 оборотами реторты, фиксировали кол-во загружаемой древесины, ее влажность, время оборота, выходы продуктов разложения. Зависимость выходов к-т, спиртов и альдегидов от кол-ва жижки, полученной на 1 $м^3$ древесины, выражена после усреднения по способу наименьших квадратов рядом линейных ур-ний. Отмечена тенденция при термич. разложении березовой древесины в реторте указанного типа к увеличению выхода к-т, метанола и альдегидов с увеличением влажности древесины. Так как процесс термич. разложения березовой древесины зависит от геометрич. размеров агрегата, уд. поверхности нагрева, способа обогрева и в связи с этим от степени досушки древесины, полученные результаты опытов не могут быть механически перенесены на другие промышленные агрегаты. Приведенные в настоящем сообщении соотношения рекомендуется рассматривать, как первое приближение к решению данного вопроса. А. Хованская

9М13. Сорбция формальдегида и метанола в пенной колонне. Катунин В. Х., Асеева З. Г. «Хим. пром-сть», 1960, № 6, 513—514.—Приведены результаты испытания опытно-промышленной поглотительной колонны (К) для поглощения паров формальдегида и метанола из паро-газовой смеси. К представляет собой пенный аппарат с восемью тарелками и внутренними змеевиками-холодильниками, расположенными над каждой тарелкой (решеткой) в зоне слоя пены. Па-

раллельно испытывали обычную сорбционную К с тринадцатью колпачковыми барботажными тарелками примерно такой же производительности, как пенная К. Сравнение работы этих К показало, что в пенной К допускается примерно в 3 раза большая нагрузка на единицу объема аппарата по обрабатываемой парогазовой смеси, чем в К, снабженной колпачковыми тарелками. Поверхность теплоотвода пенной К, включая холодильник, была в 2,5—3 раза меньше, чем поверхность К с колпачковыми тарелками. Охлаждение реакционной паро-газовой смеси в пенной К было более глубоким, чем в К с колпачковыми тарелками. Приведена схема и описание пенной колонны. А. Х.

9М14. Фенолы из смол термолиза древесины. Носова Н. И., Тищенко Д. В. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 1—3.—Исследован состав фенолов (Ф) из отстойных смол (ТС) топки генератора ЦДТИ системы Померанцева, из смол газогенераторов (ГС) типа AVG и из сухоперегонной смолы (СС) реторт с внутренним обогревом Амзинского з-да. При перегонке смол выход безводн. масел (в %) к безводн. смоле из ГС 72,9; из СС 71,2; из ТС-I 54,3, из ТС-II 64,0. Для исследования Ф масла фракционировали из колбы Вюрца при 5 *мм* рт. ст. на фракции, кипящие до 210° и от 210° и выше, а затем ректификовали их на колонне высотою 80 *см* с насадкой из стеклянных колец Фенске диам. 4 *мм*. Установлено, что наиболее близкими по составу являются Ф креозотовых масел (т. кип. до 100° при 5 *мм* рт. ст. или до 240° при атмосферном давлении). Они состоят из одноатомных Ф (фенол, крезолы, ксиленолы) и неполных метиловых эфиров двухатомных фенолов (гваякол и его гомологи). Фракции масел этой же т-ры кипения из ТС содержат несколько больше гваякола и его гомологов. В последующих перегоняющихся фракциях большего уд. веса содержатся значительные кол-ва пирокатехина. Из масел СС и ГС за фракциями, содержащими пирокатехин, перегоняются фракции, содержащие много неполных метиловых эфиров пирогаллола и его гомологов. Эти же фракции ТС содержат меньше неполных метиловых эфиров пирогаллола и его гомологов. Фракции Ф, кипящие при т-ре >290—300° при 760 *мм*, всех четырех смол кристаллизуются. Выход Ф, отгоняющихся до хвостовых кристаллизующихся фракций (в %), к безводн. смоле составляет для ГС 18,5; СС 21,0; ТС-I 7,5; ТС-II 10,7. Приведены методика исследования и выделения Ф, а также физ.-хим. характеристики выделенных фракций. А. Хованская

9М15. Древесная смола, ее свойства и применение. Козлов В. Н., Смоленский В. Б. «Тр. Ин-та химии. Уральский фил. АН СССР», 1959, вып. 5, 25—35.—Обзор отечественных работ по исследованию древесных смол и ее применению. Приведены схемы использования древесной смолы лиственных пород и хвойных, а также их физ.-хим. характеристики и характеристика масел, получаемых из них. Наибольшее применение из всех продуктов перегонки древесной смолы твердолиственных пород получил антиокислитель, отбираемый при 200—300°. Библ. 16 назв.
А. Хованская

9М16. Понизитель вязкости ПФЛХ-1. Уваров И. П., Гусаков В. Н. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 7, 7—9.—Сырьем для понизителя вязкости ПФЛХ-1 является фенольный экстракт (ФЭ), получаемый из кислой упаренной до уд. в. 1,18—1,20 воды от очистки генераторного газа. Экстракцию кислой воды производят серным эфиром и после удаления из экстракта уксусной к-ты и эфира используют остаток для получения ПФЛХ-1. Характеристика ФЭ следующая: уд. в. 1,190—1,208; влажность 9,0—15,8%; фенолов, конденсирующихся с формальдегидом 66—74,8, в % от сухой навески; при разгонке выход масел 59,7—61,8, считая в % на сухую навеску; выход пека 38,4—32,5%, содержание пирокатехина в маслах, полученных от разгонки ФЭ 42—21%. Процесс получения ПФЛХ-1 включает 3 стадии: 1) синтез диметилольного производного путем взаимодействия ФЭ с формальдегидом в щел. среде при т-ре до 50° (образование фенолоспиртов); 2) получение новолаков конденсацией фенолоспиртов с исходными фенолами в кислой среде при слабом кипении и 3) синтез продукта обработкой предварительно промытого водой новолака формальбисульфитным р-ром в щел. среде при кипении. Приведены принципиальная технологич. схема произ-ва ПФЛХ-1, схема его произ-ва в аппаратуре непрерывного действия и технич. условия на ПФЛХ-1. Испытание этого продукта на нефтепромыслах в разных районах СССР дали хорошие результаты. Объединение «Туркменнефть» рекомендовало широко использовать ПФЛХ-1 как средство, облегчающее бурение скважин, ускоряющее их проходку и снижающее расход каустич. соды и утяжелителя (барита). А. Хованская

9М17. О производстве скипидара и канифоли. Стоянов В. Върху производството на терпентиново масло и колофон. «Природа» (Бълг.), 1960, 9, № 4, 50—54 (болг.)

9М18. Терпены и смоляные кислоты, продуцируемые елью обыкновенной (*Picea excelsa* Link.). (Тезисы доклада). Черчес Х. А., Бардышев И. И. В сб. «Вопр. химии терпенов и терпеноидов». Вильнюс, 1960, 165.—Эфирное хвойное масло ели обыкновенной состоит (в %) из 0,6 сантена, 1,5 трициклена, 10,0 *l*-α-пинена; 12,8 *l*-камфена; 3,5 *l*-β-пинена; 5,6 Δ^3-карена и β-мирцена; 7,2 цинеола; 12 смеси лимонена с дипентеном, 1,2 фелландрена, пара-цимола, 4 камфоры, 15 борнеола, борнилацетата и 2 сесквитерпеновой фракции. Скипидар из живицы ели обыкновенной состоит (в %) из 40 *l*-α-2-пинена, 35 *l*-β-пинена, 10 смеси лимонена с дипентеном, Δ^3-карена и пара-цимола. В состав смоляных к-т ели обыкновенной входят левопимаровая, декстропимаровая, абиетиновая, неоабиетиновая, палюстровая, дегидроабиетиновая и, возможно, другие смоляные к-ты. Отмечена возможность вовлечения ели в подсочку и получения таким образом дополнительных кол-в сырья для отечественной лесохим. промышленности. А. Хованская

9М19. Смоляная часть живиц хвойных пород Сибири. Пентегова В. А., Лисина А. И., Поволоцкая Н. Н. В сб. «Вопр. химии терпенов и терпеноидов». Вильнюс, 1960, 139—146.—Исследована живица (ЖВ) кедра, лиственницы и пихты. Содержание скипидара в ЖВ кедра 19,3—20,0%; уд. в. 1,0196, $n^{20}D$ 1,5220, $[\alpha]D$ —17,8°, кислотное число 122; число омыления 126, для ЖВ лиственницы из смоловместилищ соответственно 16,7—22,6; 1,0001; 1,5232; от +13° до +33,9°; 94—105; 98, 7—124; с открытых карр 19,2—21,0; 1,0330; 1,5248; от +12,3° до +14,4°; 106—111,0; 112—115°; для ЖВ пихты 31—33,0; 0,9884; 1,5157; —14,38; 87,6; 112,0. Более низкие величины кислотных чисел ЖВ лиственницы и пихты объясняются повышенным содержанием неомыляемых в-в и оксикислот. Из кристаллич. части ЖВ кедра выделена смоляная кристаллич. к-та, которая после очистки по внешнему виду сходна с абиетиновой к-той, но по физ. константам ее аминовые соли не соответствуют абиетиновой к-те. После отделения кристаллич. смоляной к-ты из фильтрата выделена аморфная к-та, имеющая т. пл. 61—62°, $[\alpha]D$ —0,0, С 79,3%, Н 10,0%, названная кедровой к-той. Примесями кедровой к-ты являются монооксии диоксисмоляные к-ты. Из кедровой ЖВ помимо канифоли и скипидара получены два вида бальзамов для микротехники и иммерсионное масло для микроскопии. В ЖВ лиственницы содержатся высокомолекулярная к-та, являющаяся, по-видимому, трикарбоновой. В смоляной части ЖВ пихты содержится неоабиетиновая к-та, монооксисмоляная к-та $C_{20}H_{30}O_3$ и

диоксисмоляная к-та $C_{20}H_{30}O_4$ и, по-видимому, еще более окисленные продукты. А. Хованская

9М20. Новый тритерпен из коры серой ольхи. Рябинин А. А., Матюхина Л. Г., Домарева Т. В. В сб. «Вопр. химии терпенов и терпеноидов». Вильнюс, 1960, 167—169.—Из коры серой ольхи выделен новый тритерпен $C_{30}H_{50-52}O_2$, названный альнинканоном (I), т. пл. I 172—172,5°, $[\alpha]D$ +51,6°, т-ра плавления моносемикарбазона I 282—283°; т-ра плавления моно-2,4-динитрофенилгидразона I 240,5—241°. Установлено, что I представляет собой предельный тетра- или трициклич. терпен, содержащий одну кетонную группу и, по-видимому, окисное кольцо, устойчивое по отношению к реагентам, обычно применяемым для расщепления окисей (хлористый водород в кипящем ксилоне, этиловый спирт с конц. H_2SO_4), а также по отношению к восстановителям. При восстановлении I алюмогидридом лития получен альнинканол с выходом ~70%. Альнинканол в обычных условиях легко образует моноацетат $C_{32}H_{54-56}O_3$, т. пл. 263—264°. А. Хованская

9М21. О распределении смолистых веществ в растворе вне и внутри щепы при экстракции органическими растворителями. Коленко И. П., Козлов В. Н. «Тр. Ин-та химии. Уральский фил. АН СССР», 1959, вып. 5, 3—23.—Установлено, что характер изменения конц-ий смолистых в-в (СВ) в р-ре внутри и вне щепы (Щ) по экстракторам как по опыту, так и по расчету для всех экстрагентов (бутиловый спирт, бензин «Калоша», дихлорэтан) одинаков. С увеличением соотношения фаз $L:a$ (L — кол-во р-рителя, приливаемого в экстрактор за данный период экстракции; a — кол-во р-ра, поглощенного Щ) увеличивается процент извлечения СВ из Щ осмола, но вместе с тем понижается конц-ия СВ в р-ре, находящемся вне и внутри Щ. При экстракции влажных образцов Щ в головных экстракторах в первую очередь удаляется вода, вследствие чего наблюдается уменьшение процентного извлечения СВ в этих экстракторах. Соответственно с увеличением влажности образцов Щ уменьшается коэф. распределения и конц-ия СВ в р-ре вне Щ при одном и том же органич. р-рителе и соотношении между фазами. Коэфф. распределения помимо зависимости от первоначального содержания СВ, воды, соотношения между фазами, зависит и от порядкового номера экстрактора. Древесина Щ в гидрофильных органич. р-рителях набухает больше, чем в гидрофобных. Из резюме авторов

9М22. Исследование цимола — отхода сульфитно-целлюлозного производства. Богомолов Б. Д., Горбунова О. Ф. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. ж.», 1960, № 5, 151—158.—Приведены результаты опытов по улавливанию сульфитного масла или сырого пара-цимола (I) при варке целлюлозы из еловой древесины влажностью 39—45% и 2 варианта схем, использованных для улавливания I. Выход сырого I составляет 1, 3, 5 *кг* на 1 *т* целлюлозы. Очистку сырого I производили двумя способами: 1) нейтр-ция I р-ром кальцинированной соды или $NaHCO_3$ с дальнейшим фракционированием в вакууме и 2) нейтр-ция I водн. р-ром щелочи (44 *г* щелочи на 1 *кг* I) без отделения водн. слоя с последующей перегонкой паром. По первому способу отгоняли 84,7% масла, содержащего 73% чистого I. По второму способу отгонялось ~80% I. Полученный I имел следующие характеристики: $n^{20}D$ 1,4885; d^{20} 0,860, кислотное число 0,15; бромное число 4,2%, пределы кипения 172—176°. Окислением I получена терефталевая к-та с выходом ~80% от теоретического. Из терефталевой к-ты получен с удовлетворительными результатами лавсан или терилен. А. Хованская

9М23. Цимол — ценный продукт сульфитно-целлюлозного производства. Богомолов Б. Д., Горбунова О. Ф. «Бум. пром-сть», 1960, № 9, 9—11.—Указано дополнительно применение пара-цимола для произ-ва тимола, в лакокрасочной и парфюмерной пром-сти и в качестве высокооктановой добавки, а также другие. См. реф. 9М22. А. Хованская

9М24. Физико-химическое исследование двойных систем, образованных фурфуролом с уксусной кислотой и ее хлорпроизводными. Боховкин И. М., Витман Е. О. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. ж.», 1960, № 5, 159—164.—В результате исследования диаграмм плавкостей систем фурфурол (I) — уксусная к-та (II), I — монохлоруксусная к-та (III) и I — трихлоруксусная к-та (IV) установлено существование в твердой фазе соединений 1 : 1 между I и III, I и IV. Исследованы вязкость, поверхностное натяжение и уд. электропроводность в системах I—II и I—III. Изотермы уд. электропроводности показали, что соединения 1 : 1 существуют в обеих системах в расплавленной гомог. среде. Изотермы поверхностного натяжения и вязкости указывают на существование соединения в жидкой фазе в системе I—III. Взаимодействие между I и III, и IV усиливается по мере увеличения кол-ва хлора в радикале II. Сделана попытка объяснить характер связи между I и II и ее производными и представить ее как связь водородную. Приведена схема образования соединений между I и карбоновыми к-тами. В ней учтена прямолинейность водородной связи и расположение молекул с таким расчетом, чтобы осуществить образование наибольшего возможного числа водородных связей. Из выводов авторов

9М25. Новое средство защиты бревен от короедов и древоточцев. Mayr F. Ein neues Stammschutzmittel gegen Rinden- und Holzbrüter. «Allgem. Forstzeitschrift», 1960, 15, № 32, 452—453 (нем.).—Для защиты штабелей бревен от короедов и древоточцев предложено наносить на поверхность бревен распылением препарат «Линц». На 100 плотных $м^3$ для бревен диам. 20—25 *см* расходуют 20—30 *л* препарата и 80—120 *л* дизельного масла; при более толстых бревнах расход антисептика уменьшается, при тонких увеличивается. Н. Рудакова

9М26. Новый метод определения присутствия бора и глубины его проникания в обработанные пиломатериалы. Cockcroft R. A new method for detecting the presence and depth of penetration of boron in treated timber. «Holz-Forschung», 1960, 14, № 4, 117—119 (англ.; рез. нем.).—Предложенный метод основан на получении голубого или зеленовато-голубого окрашивания при взаимодействии бора с йодом в присутствии поливинилового спирта. На испытуемый образец путем распыления наносят 1%-ный р-р спирта, подкисленного равным объемом 10%-ной HCl, и 0,1 н. р-р J_2. Р-ция применима и к влажным образцам. Предел чувствительности в расчете на H_3BO_3 для свежепропитанной древесины 2,40 $кг/м^3$, для сухой древесины 0,64 $кг/м^3$. Н. Рудакова

9М27. Определение влажности древесины, пропитанной растворами химических реагентов. Uemura Takeshi, Saito Hisayoshi, Nakayama Kimio. «Мокудзай котё, Mokuzai kogyo, Wood Ind.», 1960, 15, № 7, 337—343 (японск.; рез. англ.).—Сравнивали результаты определения влажности древесины (Д), пропитанной солевыми и масляными антисептиками, весовым способом (ВС) и при помощи электрич. влагомеров (ВМ). Для Д, пропитанной морской водой, при влажности <15% результаты ВС на 4% ниже, чем полученные по ВМ, при влажности >15% расхождения увеличивались. Для образцов, обработанных препаратом «Манелит», результаты ВС на 3% ниже, чем по ВМ. Для Д, пропитанной креозотом, ВС неприменим ввиду частичного испарения антисептика во время сушки при нагревании. Электрич. ВМ дают правильные результаты содержания влаги в Д, пропитанной креозотом. Н. Рудакова

9М28. Исследования по предварительному гидролизу тростника. Часть III. Simionescu Cristofor, Feldman Dorel. Cercetări asupra prehidrolizei stufului. Nota III. Studii şi cercetări ştiinţ. «Acad. RPR Fil. Iaşi Chim.», 1959, 10, № 1, 79—88 (рум.; рез. русск., франц.).—В результате хроматографич. исследования р-ров, получаемых при различных методах гидролиза тростника водой, установлено, что гидролизаты (ГЗ) в большинстве случаев содержат ксилозу и уксусную к-ту. В редких случаях в ГЗ находили также глюкозу и арабинозу. ГЗ ржаной соломы более разнообразны по содержанию сахаров. В них, наряду с ксилозой, обнаружена также и арабиноза. Колич. определения показали, что ГЗ тростника почти на 50% состоят из ксилозы. Для разделения и колич. определения сахаров в ГЗ был применен несколько модифицированный метод Емельяновой и Батраковой. Описаны изменения, внесенные в этот метод. Приведены результаты анализа ГЗ, полученных в разных условиях (продолжительности и т-ры). Часть II см. РЖХим, 1959, № 16, 58633. Д. Бронштейн

9М29. Гидролиз полисахаридов растительной ткани концентрированной соляной кислотой и газообразным хлористым водородом. Чалов Н. В., Лещук А. Е., Александрова О. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 12, 2743—2750.—Показано, что при применении для пропитки растительной ткани охлажденной соляной к-ты (I) с конц-ией >41% можно исключить нежелательный разогрев гидролизуемой массы в процессе ее насыщения газообразным хлористым водородом и осуществить гидролиз полисахаридов при оптимальной т-ре 20—25°. Теплота набухания древесины в I с конц-ией >41% значительно превышает имеющиеся в литературе сведения о теплоте набухания полисахаридов. Экспериментально исследован процесс гидролиза древесных опилок, пропитанных охлажденной конц. I, с последующим насыщением их газообразным хлористым водородом при атмосферном давлении. Показано, что процесс гидролиза полисахаридов можно осуществить в течение 6 час. При этом скорость гидролиза в 6 раз больше, а удельный расход I в 1,5 раза меньше, чем при гидролизе растительной ткани 41%-ной I в диффузионной батарее. Исследованный в лабор. условиях новый способ гидролиза полисахаридов растительной ткани позволяет внести коренные усовершенствования в существующие промышленные методы гидролиза полисахаридов растительной ткани конц. I. Из выводов авторов

9М30. О составе гемицеллюлозной фракции некоторых видов гидролизного сырья. Матюшенский Б. В., Лазурьевский Г. В. «Тр. по химии природн. соединений. Кишиневск. ун-т», 1959, вып. 2, 93—99.—Приведены результаты исследования группового состава холоцеллюлозных и гемицеллюлозных фракций подсолнечной лузги, хлопковой шелухи и кукурузной кочерыжки. Исследованы скорости их гидролиза. Определена физ.-хим. характеристика гемицеллюлозных фракций трех указанных видов гидролизного сырья и объяснены причины сравнительно трудной гидролизуемости подсолнечной лузги. Из выводов авторов

9М31. Опыт эксплуатации механизированных крышек к гидролизаппаратам. Сапиро М. М., Сиротников С. З. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 8, 17

9М32. Применение гидролизного лигнина в качестве выгорающей добавки. Козлов А. И., Махновецкий С. И. «Строит. материалы», 1960, № 12, 19.—Гидролизный лигнин (Л) успешно применяется на кирпично-керамич. з-дах в качестве выгорающей добавки к глине. Наиболее эффективное использование Л достигается при сравнительно небольшой влажности карьерной глины. Л следует вводить в формовочную шихту в кол-ве ⩽20—22% ее объема. А. Х.

9М33. Непрерывное сбраживание древесных гидролизатов, приготовленных с аммонийным и кальциевым основаниями. Калюжный М. Я., Райцева М. К., Болондзь Г. В. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 7, 10—12.—Рекомендуется нейтр-цию гидролизата аммиаком заканчивать при рН среды 4,6—5,2. При этом значении активной кислотности дрожжи дают высокий выход спирта, отмирание клеток незначительное, и за цикл сбраживания сахара дрожжи увеличивают свою массу до 1 *г* на 1 *л* среды. Более устойчивыми на гидролизате с аммонийным основанием оказались культуры $Л_{33}$ из рода сахаромицес и Канская копуляция из рода шизосахаромицес. При малых засевах клетки шизосахаромицетов угнетаются в неразб. гидролизате и развитие их ускоряется в гидролизате, сдобренном автолизатом или разбавленным бражкой. Из выводов авторов

9М34. Способ приготовления хвойной муки. Jakobsen Petter, Jakobsen Johannes. Fremgangsmåte for fremstilling av tangmel. Норв. пат., 96058, 16.05.60.—Для изготовления хвойной муки из сырой свежей хвои, содержащей 75% воды, отделенную сырую хвою сначала подвергают помолу до крупки, которую подсушивают. Содержание витаминов и естественный зеленый цвет хвои сохраняются. Предварительный помол отделенной сырой хвои производят в шаровой мельнице, снабженной перфорированным барабаном или в ряде шаровых мельниц, установленных одна за другой и соединенных между собой устройствами для взвешивания и транспорта, отверстия в ситах в каждой следующей мельнице меньше, чем в предыдущей. Хвойная крупка, полученная в результате грубого помола, после прохождения через шаровую мельницу или несколько шаровых мельниц подается в сушилку или ряд сушилок. Н. Ильчук

9М35. Состав на основе полисульфидов для защиты древесины и материалов, содержащих лигнин и целлюлозу. Ledvina Miroslav. Sirný přípravek k ochraně dřeva a látek obsahujících lignín nebo celulosu. Чехосл. пат. 89421, 15.04.59.—Состав на основе полисульфидов представляет собой водн. р-р смеси 0,2—30% одного или нескольких полисульфидов и 0,1—40% одного или нескольких стабилизаторов, как, напр., нормальных или кислых сульфидов, тритиокарбонатов, сульфитов (использование одноименных катионов не обязательно). Пример. Для защиты древесины или других органич. материалов, осуществляемой известными способами (смазывание, опрыскивание, пропитывание под давлением или комбинированные методы), используют водн. р-р смеси полисульфида и сульфгидрата Са, с суммарным содержанием S в р-ре 4%; из суммарного содержания S в р-ре стабилизатор (сульфогидрат Са) дает 40%. Материал предварительно обрабатывают водоотталкивающим средством, напр. импрегнационным маслом, затем водн. р-ром стабилизированного полисульфида Са, либо это делают наоборот. Патент дает возможность использовать непригодные полисульфиды, так как устраняет их нестойкость и коррозийную активность на стали, это дает возможность осуществлять процесс в обычной стальной аппаратуре. Подчеркивается дешевизна компонентов. Ф. Нарина

9М36. Защитные средства древесины, содержащие органические активнодействующие вещества. Nentwig Joachim, Schmitz-Hillebrecht Ernst, Bauer Dieter. Organische Wirkstoffe enthaltende Holzschutzmittel. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 1068883, 28.04.60.—Для устранения кристаллизации средств, применяемых для защитной обработки древесины, предложена добавка к таковым (напр., пентахлорфенолам, нафтолам и др.), растворенным в соответствующем р-рителе (напр., керосин, хлорнафталин, минеральные масла и др.), эфира полипропи-

ленгликоля. Последний получается действием пропиленоксида из расчета 5—25 молей на одну гидроксильную группу диолов. Пример. Защитные пропитки, состоящие из 5% р-ра β-нафтола в изопропаноле и гексахлорэпоксиоктагидрометан-нафталине, так же как эфир N-метилбензазимиддиметилдитиофосфорной к-ты в ксилоле, выделяют через 48 час. после нанесения на дерево кристаллы на поверхности. Эти же пропитки с добавкой 5% эфира полипропиленгликоля, полученного из 1 моля бутандиола и 35 молей пропиленоксида, не выделяют кристаллов на поверхности. И. Козлов

9М37. Способ и устройство для диффузии и осахаривания целлюлозных материалов. Procédé et installation pour la diffusion et la saccharification des matières cellulosiques. [Jacques Lessiau]. Франц. пат. 1209032, 26.02.60.—Патентуются способ и устройство для гидролиза целлюлозных материалов в малаксере (М) (мелкодробильная перемешивающая машина) путем орошения холодной конц. соляной к-той (I) (41—42%-ной) с последующим фильтрованием и обработкой твердого в-ва нагретым сухим воздухом (в 60—75°) в таких же М. Сушку влажного воздуха и освобождение его от кислотных паров производят путем орошения инертной к к-те жидкостью (напр., маслом) при т-ре ниже 0° (напр., при —5°). Рекуперированную I используют вновь для гидролиза. Установка для описываемых операций состоит из трех или большего числа М, расположенных один над другим, причем верхний (снабженный винтообразными мешалками) служит для гидролиза, а нижние — для сушки обработанного целлюлозного материала. Между верхним и лежащим под ним вторым М находится наклонный ленточный транспортер, на который нагружается обработанный целлюлозный материал из верхнего М. Этот материал по транспортеру поступает в последовательно соединенные сушильные М, а отфильтрованную к-ту перекачивают насосом в верхний М. Горячий насыщенный парами воздух из М направляют в особый конденсатор, в верхнюю часть которого спрыском вводят инертную жидкость (масло), охлажденную ниже 0°. Смесь инертной жидкости и сконденсировавшегося р-ра к-ты перекачивается в декантатор, из которого отделенную к-ту направляют в верхний М, а инертную жидкость после охлаждения вновь используют в спрыске конденсатора. Приложен эскиз патентуемого устройства. М. Нагорский

См. также: Компоненты древесины *Melia azadirachta* Linn 9Ж268. Лигнин, образование, свойства 9С730. 9С733, 9С734. Определение: ацетальальдегида 9Д169; HCOOH 9Д171. Терпены, свойства, получение: дегидратация терпинеола 9Ж256; *n*-цимол и его производные 9Ж258—9Ж261; пиролиз 1,8-цинеола 9Ж262; взаимодействие норборнена с йодом и CH_3COOAg 2Ж265; синтез сантена 2Ж269; взаимодействие *d*-сабиноля с двуокисью селена 2Ж271; сегенин 2Ж273. Определение камфары 9Д190

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

9М38. Включение бурых и каменных углей РНР в международную классификацию. Ionescu N. M., Duinea N. D. Incadrarea cărbunilor din R.P.R. în clasificatea internaţionala. «Cercetări metalurgice şi miniere», 1960, № 2, 163—183 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

9М39. Анализ состава минеральной части южноафриканских углей. Kunstmann F. H., Bodenstein L. B., Gass S. B. Analyses of ashes of South African coals. «J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy», 1960, 60, № 8, 376—383 (англ.)

9М40. Роль пирита и сульфогрупп в процессе самовозгорания каменных углей. Bylo Zbigniew. Zagadnienie pirytu i ugrupowań sulfonowych w procesie samozapalenia węgli kamiennych. «Arch. górn.», 1960, 5, № 1, 99—115 (польск.; рез. русск., англ.).—Экспериментальное исследование проведено на пробах различных по степени склонности к самовозгоранию каменных углей. Показано, что угли, не склонные к самовозгоранию и не содержащие Fe и S, могут быть преобразованы в легко самовозгорающиеся, если ввести в них сульфатную S путем р-ции сульфирования. Удаление сульфогрупп обработкой разб. HNO_3 делало угли снова несамовозгорающимися. Указывается, что в результате окисления FeS_2 в $FeSO_4$ и H_2SO_4 и действия на угли H_2SO_4 образуются органич. сульфосоединения, которые под влиянием кислорода и влаги дают хиноидные соединения, катализирующие процесс самовозгорания угля. У. Андрес

9М41. Повышение эффективности и безопасности работы труб-сушилок на углеобогатительных фабриках Кузбасса. Коллодий К. К. «Уголь», 1960, № 9, 35—40.—Реконструкция труб-сушилок путем герметизации цокольной части трубы с помощью водяного затвора, замены фланцевых соединений сварными, установки циклонов, дымососов и мешалок и автоматизации контроля и управления процессом сушки позволила повысить их производительность (для труб диам. 1100 *мм*) с 2—4 до 5—7,5 *т/час* по испаренной влаге и сократить подсосы воздуха. Д. Цикарев

9М42. Экспериментальное исследование процесса сушки украинского землистого бурого угля в шахтной мельнице. Шеляг В. Р. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, 30, 87—97.—Изучалась сушка угля с влажностью 48—53% в молотковой мельнице с подачей в нее из печи смеси топочных газов с воздухом. Опыты проведены при т-рах сушильного агента 40, 100, 200, 300, 400 и 500°, расходах сырого угля 60—350 *кг/час* и скоростях газов в гравитационной шахте 1,7—4,7 *м/сек*. Продукт размола улавливался в двух пылеуловителях. Установлено, что сушка угля при его размоле в шахтной мельнице протекает с высокой интенсивностью. Напряжение объема мельницы по испаренной влаге достигало до 5000 *кг/м³ час*. В зависимости от условий остаточная влажность пыли составляла 5—45%. И. Богданов

9М43. Рациональные схемы дробления обогащенных донецких углей. Зашквара В. Г., Семиченко С. Е. «Кокс и химия», 1960, № 11, 15—20.—В связи с тем, что использование распространенной схемы дробления шихты приводит к переизмельчению основной ее массы из-за разной дробимости углей, входящих в состав шихты, проведены исследования по коксованию шихт, подготовленных различными способами дробления. Установлено, что обогащенные газовые угли с пониженной спекаемостью необходимо измельчать до 90% <3 *мм*, а с повышенной спекаемостью — до 80% <3 *мм*. Степень измельчения газового угля следует определять также с учетом спекаемости остальных компонентов шихты. Для з-дов без углеобогатительных ф-к рекомендуется раздельное дробление углей марки ОС и газовых с последующей присадкой к углям марок Ж и К и совместное дробление до 83—86% <3 *мм*. В этом случае можно обойтись и без смесительной машины. Для з-дов с углеобогатительными ф-ками ведутся исследования по внедрению раздельного дробления крупного концентрата. На действующих з-дах, где трудно осуществить выделение класса >6 *мм* из мелкого концентрата, последний присаживается в шихту полностью недробленым; в этом случае необходимо иметь смесительную машину. В. Ермолова

9М44. **Сушка фрезерного торфа в псевдоожиженном слое низкотемпературными дымовыми газами.** Забродский С. С., Соломонов Д. И., Бегун В. П. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 10, 19—26 (рез. англ.).—Изложен опыт сушки фрезерного торфа в тонком псевдоожиженном слое на стендовой установке непрерывного действия производительностью 300—500 *кг/час*. Начальная влажность торфа 32—43%, средняя влажность сушонки 23—32%; съем влаги 32—58 *кг/час*; расход газа-теплоносителя 1170—1583 *кг/час*; доля сушонки, разгруженной из слоя, 55—64%.
Д. Цикарев

9М45. **Выделение пирита при обогащении каменных углей.** Sunkel Dieter. Pyrit-Gewinnung in Steinkohlen-Wäschen. «Aachen. Bl. Aufbereit. Verkok. Brikett.», 1960, 10, № 1, 17—37 (нем.).—Описаны два типа установок для выделения пирита (П) из углей при их обогащении в тяжелых суспензиях на отсадочных машинах. Получаемый П используется как утяжелитель вместо магнетита, что дает экономию в стоимости утяжелителя на 50%. С. Гордон

9М46. **Опыт работы с одноступенчатой отсадочной машиной для получения двух или более продуктов.** Гофман Э. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 15. М., Госгортехиздат, 1960, 75—86.—Приведены описание и характеристика немецкой трехпродуктовой однопостельной отсадочной машины с длиной отсадочной постели 3000 *мм*, уд. производительностью 20 *т/м²час*. Д. Цикарев

9М47. **Обогащение мелких углей на отсадочной машине с полевошпатовой постелью.** Белюгу П., Даниэль И., Поззетто Л. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 15. М., Госгортехиздат, 1960, 91—101.—В результате опытных работ по обогащению угольной мелочи на промышленных отсадочных машинах (ОМ) во Франции показана возможность применения современных ОМ для разделения частиц крупностью до 0,3 *мм*. Д. Цикарев

9М48. **Переработка промпродукта обогащения каменного угля.** Radek O. Hodnocení a úprava proplástku černého uhlí. «Paliva», 1960, 40, № 5, 156—159 (чешск.).—Рассматриваются схемы обогащения промпродуктов различной крупности в тяжелых средах.
У. Андрес

9М49. **Классификация и обезвоживание шламов в центрифугах.** Хирано, Ивасаки. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 14. М., Госгортехиздат, 1960, 89—96.—На 11 углеобогатительных ф-ках Японии установлена новая центрифуга SN для обезвоживания шламов, отличающаяся укороченной зоной осаждения. Центрифуга состоит из сплошного ротора цилиндроконич. формы диам. 800/470 *мм*, делающего 800 об/мин. Осадок перемещается шнеком с витками, изготовленными из закаленной быстрорежущей стали. Номинальная производительность по осадку 5 *т/час*. Выход осадка с поверхностной влажностью 18,2—19,9% и зольностью 24,3—26,6% достигает 65,6—80,8%. Конц-ия твердого в фугате 1,09—3,07, зольность твердого в осветленной воде 61,2—70,2%. Зольность осадка может быть снижена до 12—9%. Д. Цикарев

9М50. **Сита для обезвоживания угольной мелочи и обогащения шлама.** Fischer C. DD-Spaltsiebböden in der Feinkohlen-Entwässerung und Schlamm-Aufbereitung. «Hermann-Mitt.», 1958, № 13, 50—52 (нем.).—Описана новая конструкция ситового полотна для барабанных или других типов фильтров, позволяющая применять проволоку, диам. 1,2 *мм* при размере отверстий 0,05 *мм*. Продолжительность жизни такого сита при равной производительности увеличивается до 4 лет вместо 2—5 месяцев у обычных фильтров.
С. Гордон

9М51. **Применение батарейных гидроциклонов в водношламовой схеме углеобогатительных фабрик.** Дунаев М. Н., Мелик-Степанова А. Г., Орданская Б. С. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 14. М., Госгортехиздат, 1960, 21—35.—Приведены описание различных технологич. схем водношламового хозяйства на обогатительных ф-ках с применением для сгущения шламов гидроциклонов, результаты проверки их в промышленных условиях и основные параметры батарейных гидроциклонов, рекомендуемых для использования в промышленности. Д. Цикарев

9М52. **Поведение пирита при флотации угольных шламов.** Оглоблин Н. Д. «Изв. высш. учебн. заведений». Горн. ж., 1960, № 6, 132—138.—В шламах Ворошиловского коксохим. з-да содержится до 2,3—2,5% S, причем ~60% ее находится в виде пирита. По степени раскрытия и участия в них углистого в-ва содержащие пирит зерна шлама делятся на 3 категории, причем все они попадают в концентрат. Наименее эффективно удаляются зерна крупностью <0,2 *мм*. Основной причиной перехода содержащих пирит зерен в концентрат является их самостоятельная флотируемость, а также механич. вынос их в пенный слой. У. Андрес

9М53. **К вопросу флотируемости шламов углеобогатительных фабрик Углегорского района Сахалина.** Герман Н. М. «Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та» АН СССР, 1959, вып. 8, 23—35.—На основании лабор. опытов флотация отсевов пластово-промышленных проб и шламов признана целесообразной лишь при условии коксования последних. В качестве флотореагентов могут быть использованы сырая нефть, окисленный и сырой керосин, газойль, продукты разгонки смол полукоксования угля. Флотируемость шламов улучшается от менее метаморфизованных к более метаморфизованным углям. У. Андрес

9М54. **Обогащение каменного угля петрографическими компонентами путем флотации.** Kröger Carl, Bade Erich. Die Anreicherung von Gefügebestandteilen der Steinkohle durch Flotation. «Glückauf», 1960, 96, № 12, 741—747 (нем.).—Исследованы условия и реагенты флотационного обогащения мацералами двух видов углей: труднообогатимого с высоким содержанием экзинита (Э) и матового. В качестве реагентов испытаны α- и β-нафтолы, 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон (I), этилендиамин, α-нафтиламин, β-нафтохинолин. Максим. обогащение пенного продукта витринитом достигнуто с β-нафтолом и I, при этом в шлаке концентрировался Э. При содержании витринита в исходном угле в 37,5% в пенном продукте его содержание увеличилось до 53,2% и, наоборот, конц-ия Э упала с 28,7 до 12,1%. Кол-во Э в шламе возросло до 41,5%. Добавка к воде до 30% метанола увеличивает четкость разделения на ~25%. Возможность флотационного разделения петрографич. компонентов угля основана на значительной разнице содержания в них групп ОН. С. Гордон

9М55. **Результаты применения полиакриламида на Верхне-Дуванской ЦОФ для коагуляции хвостов флотации.** Алексеева В. А., Карасик Е. Э., Коваль Б. А., Благов И. С. «Кокс и химия», 1960, № 10, 20—21.—Промышленные испытания показали возможность применения 0,5% водн. р-ра полиакриламида для осветления хвостов флотации. Содержание твердого в исходных хвостах, поступающих в отстойник, составляло 13—31 *г/л*, в сливе 0,1—0,98 *г/л*, а в сгущенном остатке 345—487 *г/л*. Д. Цикарев

9М56. **Изучение центробежного способа обезвоживания флотационного концентрата в угольных бассейнах Нор и Па-де-Кале.** Лушер А., Гамон Р. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 14. М., Госгортехиздат, 1960, 97—103.—Изложены результаты опытных работ по применению центробежного способа обезвоживания флотоконцентрата во Франции. Указывается на возможность применения этого метода для обезвоживания крупнозернистых продуктов. Д. Ц.

9М57. **Графический метод подбора коэффициентов засоренности при расчете выходов продуктов обогащения угля.** Диомидов А. П., Мелких В. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Горн. ж.», 1960, № 9, 141—144.—Предложен графич. метод подбора коэф. засоренности продуктов обогащения угля, позволяющий по характеристике исходного машинного класса установить допустимые коэф. засоренности и определить ожидаемые выходы продуктов обогащения.
Д. Цикарев

9М58. **Применение промышленного телевидения на углеобогатительных фабриках.** Юсипов А. А., Головин Ю. М. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 15. М., Госгортехиздат, 1960, 22—35

9М59. **О гидрофильности гуминовых кислот ископаемых топлив.** Волков Г. М. Докл. АН БССР, 1960, 4, № 3, 106—107.—Извлеченные из бурого угля Подмосковного бассейна гуматы Al, Fe и Ca и свободные гуминовые к-ты высушивались до воздушно-сухого состояния и брикетировались при давлении прессования 2000 *кг/см*², после чего брикеты испытывались на набухание в воде. Опыты показали, что из нерастворимых солей гуминовых к-т наибольшей гидрофильностью обладает гумат Ca. Этим автор объясняет повышение водостойкости бурых углей после обработки HCl-кислотой.
Н. Лапидес

9М60. **Деятельность комиссии инженеров-коксовиков общества металлургов (Франция).** Duvivier Marcel. L'activité de la commission des ingénieurs de cokeries. «Rev. métallurgie (France)», 1960, **57**, № 4, 287—296 (франц.; рез. нем., англ., исп.).—Доклад, представленный заседанию об-ва в апреле 1959 г., посвященный состоянию произ-ва кокса во Франции и исследовательским работам в этом направлении. В 1958 г. произ-во кокса во Франции составило 10 850 тыс. *т*, импорт 4540 тыс. *т*, потребление кокса доменными печами 12 205 тыс. *т*. Загрузка в коксовые печи предварительно нагретой шихты проходит испытания в заводском масштабе. Полузаводские опыты показали увеличение производительности печей на 25%. Проверяется загрузка с трамбованием шихты с добавкой коксовой пыли. Исследования на опытной установке в Маринё показали целесообразность получения коксовой пыли в псевдоожиженном слое. Разработан проект новых норм для доменного кокса (в %): влажность $3 \pm 0{,}2$; выход летучих $1 \pm 0{,}2$; зольность $10{,}5 \pm 0{,}2$, S $0{,}8 \pm 0{,}05$. Испытание в микум-барабане: M_{40} 80 ± 2; M_{10} 7 ± 1; насыпной вес $0{,}460 \pm \pm 0{,}010$. Признана целесообразной оценка кокса по выходу классов 60—120, 40—60 *мм*.
А. Агроскин

9М61. **К вопросу о пригодности для коксования угля Росицкого месторождения (Чехословакия).** Stuchlík V. Příspěvek k otázce vhodnosti rosického uhlíke koksování. «Paliva», 1960, **40**, № 5, 167—169 (чешск.).—Рассматривается возможность частичной замены остравских коксующихся углей росицким.
Я. Сатуновский

9М62. **Спекаемость углей.** Саркар Самир. «Кокс и химия», 1960, № 7, 17—24.—В спец. реторте проведены исследования процесса термич. деструкции ряда донецких углей, обогащенных по уд. в. 1,4. Твердые остатки пиролиза анализировали и экстрагировали $CHCl_3$. Установлено, что выход экстрактов из исходных спекающихся углей очень мал и не связан со спекаемостью. Наблюдается зависимость между спекаемостью углей и максим. выходом экстракта после предварительного нагревания угля при 415—465°. Термич. устойчивость экстракта наибольшая у угля марки К и наименьшая у хорошо спекающегося угля Западного Донбасса. Легкая гидрогенизация улучшает спекаемость, а окисление ухудшает. Для р-ции термич. деструкции угля марки К и окисленного угля марки Ж энергия активации найдена 50 *ккал/моль*.
У. Андрес

9М63. **Сравнительная оценка методов определения спекаемости каменных углей.** Козко А. И., Коновалова Л. Н. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 14. М., Госгортехиздат, 1960, 47—76.—Приведена сравнительная оценка различных методов определения спекаемости каменных углей основных месторождений СССР. Отмечается, что ни один из проверенных методов самостоятельно не дифференцирует всей гаммы исследованных углей. Наиболее точным методом признан видоизмененный метод Рога. Д. Цикарев

9М64. **Применение радиоизотопа S^{35} к исследованию процесса обессеривания углей.** Кулишенко А. З., Медведев К. П. «Кокс и химия», 1960, № 7, 5—10.—В процессе лабор. коксования различных донецких углей и шихт исследованы термохим. превращения содержащейся в углях S. Установлено, что не вся сульфатная S остается в коксе; она частично образует H_2S и летучие органич. S-соединения коксового газа. В мало метаморфизованных углях $\sim 50\%$ сульфатной S переходит в органическую. Добавка к углю NH_4Cl способствует резкому увеличению перехода пиритной S в газ в виде H_2S. Для удаления органич. S из углей в процессе коксования рекомендовано вводить добавки, выделяющие кислород, напр. $KClO_4$. При т-рах $< 550°$ CS_2 образуется в основном из органич. углей, а при т-рах 550—900° также и из пиритной S.
У. Андрес

9М65. **Влияние глубины обогащения и условий коксования на коксуемость шихт из ткварчельских и ткибульских углей.** Гегучадзе Р. А. «Кокс и химия», 1960, № 7, 15—17.—В результате опытов ящичного коксования установлено, что для концентратов с зольностью 9—10% добавка 2,5% коксовой мелочи позволяет значительно снизить трещиноватость и повысить прочность кокса и уменьшить выход губки. Глубокое обогащение грузинских углей до зольности 6—7% оказывает отрицательное влияние на качество кокса. Для снижения трещиноватости кокса, полученного из концентрата с 6—7% золы, требуется присадка 8—10% коксовой мелочи в качестве отощающей добавки, что, однако, приводит к значительному снижению его структурной прочности. Оптимальная шихта, состоящая из 50% ткибульского и 50% ткварчельского углей, сильно зависит от степени обогащения и требует дополнительного отощения.
У. Андрес

9М66. **Улучшение качества углей для коксовых шихт.** Чжан Синь. «Ганте, Gangtie», 1960, № 7, 392—395 (кит.).—Рассмотрены способы подготовки коксовых шихт, а также принятые в КНР составы шихт для получения металлургич. кокса с применением газовых и слабоспекающихся углей.
А. Зоннтаг

9М67. **Особенности коксования шихт из углей восточных районов.** Нотыч А. Г. «Кокс и химия», 1960, № 10, 26—30.—Указывается, что при проектировании печей для коксования печорских и кузнецких углей следует учитывать значительную вертикальную усадку восточных шихт при коксовании. Во избежание перегрева верхней части коксового пирога обращается внимание на правильный выбор уровня обогрева и рекомендуется применять уплотнение верхней части угольной загрузки.
Д. Цикарев

9М68. **Расширение гаммы углей для коксования в Донецком и Кузнецком бассейнах.** Пахалок И. Ф., Попутников Ф. А., Юренков Н. И. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 14. М., Госгортехиздат, 1960, 3—14.—В результате опытно-промышленных коксований показано, что при избирательном дроблении отдельных компонентов шихты доля участия в ней углей марки Г может быть повышена до 40—65%, антрацита до 10—15%, марки Т до 15—25%. Применяемая степень измельчения: для углей марок Ж и К 0—3 *мм*, для Г 0—2 *мм*, для Т 0—1,0 *мм* и А 0—0,5 *мм*.
Д. Цикарев

9М69. **Расширение ассортимента углей для коксования.** Попутников Ф. А., Юренков Н. И. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 15. М., Госгортехиздат, 1960, 51—57.—Приведены результаты ящичных коксований шихт, содержащих (в %) 34—62 углей марки Г, 10—15 марки Т и 20—40 ОС. Угли дробились до крупности (в *мм*): марки Ж — <3; Г и $К_2$ — <2; ОС и Т — <1. Механич. прочность полученного кокса по микум-барабану (в %): $М_{40}$ 64,6—74,4; $М_{10}$ 6,3—11,0. Пористость кокса 40—45%. Д. Цикарев

9М70. **Определение производительности абсорберов пенного типа.**— «Шиюю ляньчжи, Shiyou lianzhi», 1960, № 4, 26—28 (кит.).—Приведены результаты изучения эффективности и условий эксплуатации пенных абсорберов на установках сухой перегонки твердого топлива на некоторых з-дах в КНР. Найдено, что при применении для улавливания бензинов поглотительных башен такого типа с диам. 1200 *мм* и пропускной способностью 7500 *м³/час* коэф. абсорбции может быть доведен до 75—85%. А. Зоннтаг

9М71. **Об определении качества кокса методом последовательного разрушения в микум-барабане.** Sanyal J. M., Raja K., Chakravarty P., Chatterjee N. N., Das Gupta N. N. On the repeated Micum test on coke. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **A19**, № 7, 323—327 (англ.).—Методом последовательного наложения разрушающих усилий в микум-барабане получен показатель качества кокса К, который находится в корреляционной зависимости с показателями качества кокса, найденными стандартными методами. Д. Цикарев

9М72. **Классификация кокса по типам и размерам.** Грязнов Н. С., Шемерянкин Б. В., Цыновников А. С. «Кокс и химия», 1960, № 10, 22—26.—Предлагается единая классификация кокса по типам и размерам; основные показатели классификации: остаток в колосниковом барабане $М_{40}$ и $М_{10}$, зольность, сернистость и для спец. видов кокса содержание Р и пористость. Д. Цикарев

9М73. **Влияние насыпного веса шихты на механические свойства кокса.** Брук А. С., Обуховский Я. М., Волкова З. А., Белецкий В. Г., Антонов А. Т., Шевченко А. И. «Кокс и химия», 1960, № 11, 20—25.—Приведены результаты опытов в лабор. 18—20 *кг* печи с шириной камеры 400 *мм*; загрузка испытуемой шихты производилась при достижении т-ры 950°, период коксования составлял 14,5 час., причем коксовалась шихта с насыпным весом 0,7; 0,8 и 0,9 *т/м³*. В лабор. печи получаются куски и отдельности кокса почти такого же размера и формы, как и в промышленных условиях. Установлено, что для шихт обычного производственного состава с увеличением насыпного веса шихты структурная прочность кокса повышается, но пористость и крупность кокса понижаются. Для шихты с содержанием 40% газовых углей с увеличением насыпного веса наблюдается повышение структурной прочности и крупности кокса. В. Ермолова

9М74. **Кокс из слабоспекающихся углей Ургальского месторождения. Сообщение 2.** Попутников Ф. А. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 15. М., Госгортехиздат, 1960, 45—50.—В результате опытно-промышленного коксования ургальских углей, обогащенных центробежным методом, получен металлургич. кокс с механич. прочностью по микум-барабану (в %) $М_{40}$ — 64,3, $М_{10}$ — 10,9. Шихта состояла из 85—90% угля крупностью 0—2 *мм* и 15—10% коксовой мелочи крупностью 0—1 *мм*. Перед коксованием шихта уплотнялась. Д. Цикарев

9М75. **Механические свойства кокса различных классов крупности.** Богоявленский К. А. «Кокс и химия», 1960, № 11, 30—32.—Сопоставляются результаты механич. испытаний кокса различных классов крупности, проведенных разными методами. Показано, что оценка прочности кокса по различным индексам ситового состава является условной и зависит от размера отверстий сит, принятых для определения индекса. Механич. прочность кокса возрастает по мере уменьшения крупности кусков. Однако судить о качестве кокса только по его прочности нельзя, необходимо учитывать также крупность и равномерность кокса по величине кусков. Приведена сравнительная характеристика кокса классов крупности >80 *мм*, 80—60 *мм* и 60—40 *мм*. Кокс класса >80 *мм*, полученный в современных печах с равномерным обогревом по высоте и длине камеры, в смеси с коксом классов 80—60 и 60—40 *мм* является полноценным доменным топливом. В. Ермолова

9М76. **К использованию высококипящих фракций каменноугольной смолы в производстве сажи.** Глузман Л. Д., Гилязетдинов Л. П., Молчанов Б. А. «Кокс и химия», 1960, № 10, 51—54.—Исследована возможность получения активных антраценовой и печной саж из различных высококипящих фракций каменноугольной смолы (поглотительного и антраценового масла, I и II антраценовых фракций и пекового дистиллята). Выход антраценовой сажи составлял 58,2—67,5%, печной 18,7—23,5%. Выход сажи возрастает с увеличением числа колец в молекуле и содержания С в ароматич. структурах сырья. Д. Цикарев

2М77. **Получение высокопроцентных хинолина, изохинолина и акридина из оснований каменноугольной смолы.** Русьянова Н. Д., Гофтман М. В. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1959, сб. 81, 54—69.—Широкая фракция оснований (170—350°) путем однократной ректификации в вакууме 30 *мм* на колонке с эффективностью 10—25 теоретич. тарелок была разделена на фракции: 94—95%-ный хинолин (I), 50%-ный изохинолин (II), хинальдиновую с содержанием 38—40% хинальдина и кристаллич. акридиновую с содержанием до 35% акридина (III). Азеотропной перегонкой 1-й фракции с диэтиленгликолем (ДЭГ) получен 99,8%-ный I с выходом от ресурсов 73%. Из 2-й фракции после отгонки I с ДЭГ путем конденсации с фталевым ангидридом выделен 98%-ный II с выходом 75%. Из последней фракции путем многократной перекристаллизации из бензина (80—120°) получен 99%-ный III с выходом 45%. См. РЖХим, 1960, № 9, 36188. И. Богданов

9М78. **Использование коксового газа для химической переработки.** Симулин Н. А., Афанасьев А. Н. «Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть)», 1960, **5**, № 1, 78—81.—Краткий обзор состояния техники переработки коксового газа и сравнительные показатели процессов получения NH_3, ацетилена и других продуктов из коксового и природного газов. Д. Цикарев

9М79. **Современное состояние и перспективы комплексного использования коксового газа в Украинской ССР.** Вайсберг О. П., Литвиненко М. С., Нуллер П. А., Райтман Л. Н., Фридман Е. Л. В сб. «Комплексн. использование горючих газов Украины. Природн. и пром. газы». Киев, АН УССР, 1960, 212—222.—Приведены данные о произ-ве коксового газа (КГ) на предприятиях УССР и рассмотрены наиболее эффективные направления использования компонентов КГ, его сероочистки, передачи на дальние расстояния и пр. Обсуждаются возможные варианты использования КГ на металлургич. з-дах, в частности применения КГ и доменного газа в мартеновских печах. И. Богданов

9М80. **Сероводород коксовального газа и его использование.** Дмитриев М. М. «Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть)», 1960, **5**, № 1, 49—51.—Дана краткая характеристика методов сероочистки коксового газа на з-дах СССР. Автор считает наиболее перспективной переработку H_2S коксового газа исключительно в H_2SO_4. Это позволит применить для сероочистки экономичный вакуум-карбонатный способ, а

для переработки конц. сероводородного газа (содержание H_2S до 84%) — окисление по методу мокрого катализа. И. Богданов

9М81. **Состав коксового газа. Сообщение 1.** Wainai Toru, Ichikawa Ziro, Akita Minoru. «Нэнре кёкайси, J. Fuel Soc. Japan», 1959, **38,** № 390, 653—659 (японск.; рез. англ.).—Проведено сравнительное исследование изменения состава коксового газа, полученного на лабор. установке и отобранного из промышленной коксовой печи Отто, в ходе процесса коксования. На лабор. установке выход и состав газа определялся при т-рах коксования от 600 до 900°. Показано, что состав коксового газа при промышленном коксовании может быть оценен по результатам лабор. опытов. А. Агроскин

9М82. **Обезвоживание торфяных и сланцевых смол воздействием ультразвуковых колебаний.** Кузьменков Л. Н., Кунин А. М. «Торф. пром-сть», 1960, № 7, 19—22.—При воздействии ультразвука (частота колебаний 25 и 85 *кгц*, уд. мощность звука 33,3 и 38,5 *вт/см*^{2}) снижается динамич. вязкость обводненных торфяных и сланцевых смол, понижается их влажность с 27—30 до 8%. Д. Цикарев

9М83. **Сводка результатов исследований процессов карбонизации и графитизации каменноугольных пеков с присадками окисляющих реагентов.** Jamada Shigehiko. «Токай дэнкёку гихо, Tokai Technol. J.», 1959, **20,** № 1, 26—30 (японск.)

9М84. **Исследования процессов карбонизации и графитизации каменноугольных пеков с присадками окисляющих реагентов. I—XIX.** Yamada Shigehiko. Studies on the processes of carbonization and graphitization of coal-tar-pitches containing the oxidizing agents. I—XIX. «Токай дэнкёку гихо, Tokai Technol. J.», 1959, **20,** № 1, 30—34 (англ.).—Приводится краткая сводка результатов исследований по термич. переработке каменноугольного пека с добавками динитронафталина, *м*-динитробензола и других нитросоединений. Изучены процессы низкотемпературной конденсации пеков, их коксования и графитизации. Отмечено, что окислители оказывают промотирующее действие на процессы конденсации и коксования пеков, а также способствуют образованию более плотных графитов. См. реф. 9М83. Д. Цикарев

9М85. **Увеличение пластичности пеков для производства смол вязкостью 500 сек. и выше.** Bartoszek Jan. Prace nad zwiększeniem plastyczności paków do produkcji smół o lepkości 500 sek i ponad 500 sek według BTA. «Drogownictwo, 1960, **15,** № 8, Biul. Centr. ośrod. badań i rozw. techn. drog.», **6,** № 4, 11—14 (польск.).—Исследовались способы улучшения смол, применяемых для дорожных покрытий, в частности воздействие серы. Течение процесса обработки серой и свойства полученного продукта зависят от кол-ва добавляемой серы, т-ры и продолжительности р-ции. Свойства смол, полученных с применением пека, обработанного серой, соответствуют действующим нормам ПНР и аналогичны свойствам смол, полученных с применением обычного пека. Д. Филиппенко

9М86. **Замена валковых грохотов вибрационными на коксосортировках.** Смирнов С. С., Эйсмонт И. И., Гончаренко И. Н., Шиманский Н. И., Добров В. П. «Кокс и химия», 1960, № 10, 31—34.—Показано, что среди вибрационных грохотов инерционные грохоты с резонансными колосниками имеют наиболее высокую эффективность грохочения кокса, простую конструкцию и меньший вес. Приведена методика динамич. расчета грохота. Д. Цикарев

9М87. **Автоматизация работы кантовочных лебедок в коксовом цехе.** Карцев Е. С., Хилай А. Н. «Кокс и химия», 1960, № 10, 35—36.—Приведено описание схемы устройства для автоматизации работы кантовочных лебедок при аварийном падении давления отопительного газа в коллекторах или разрежения в боровах по сторонам коксовых батарей. Д. Цикарев

9М88. **Регулирование печей ПВР с отделенными регенераторами при обогреве коксовым газом.** Вольфовский Г. М., Крупаткина Р. К., Иванов А. И. «Кокс и химия», 1960, № 11, 25—29.—Отличительной особенностью печей ПВР с отделенными регенераторами являются широкие регенераторы и наличие сквозных надрегенераторных каналов, а также увеличенная средняя ширина камеры (до 450 *мм* с конусностью 10 *мм*). Кокс, полученный в этих печах, характеризуется достаточно хорошими показателями по барабанной пробе. Обеспечивается равномерный прогрев коксового пирога по длине и высоте. Гидравлич. и температурный режимы устойчивы, а малая конусность камер не создает затруднений при выдаче кокса из печей. Уменьшенное вдвое кол-во газо-воздушных клапанов и регенераторов значительно сокращает труд и затраты при строительстве и при обслуживании во время эксплуатации. Опыт эксплуатации этих печей при обогреве коксовым газом показал, что они заслуживают положительной оценки и имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными печами ПВР. Для получения окончательных данных по таким печам необходима их проверка при обогреве доменным газом. В. Ермолова

9М89. **Новая конструкция оросительного устройства башен тушения кокса.** Васильченко В. С. «Кокс и химия», 1960, № 11, 33—34.—На Ждановском коксохим. з-де предложена новая конструкция оросительного устройства, представляющего собой 4 ряда шестидюймовых труб, соединенных с одной стороны коленами для подвода воды. Отверстия для выхода орошающей воды находятся в нижней части труб и расположены по всей длине в 3 ряда в шахматном порядке. Применение новой конструкции оросительной системы улучшило распределение орошающей воды по всей длине и ширине тушильного вагона и сократило время ее обслуживания. Оросительное устройство просто в изготовлении и удобно при замене как всей трубной системы, так и отдельных труб во время цикличных остановок выдачи кокса. В. Ермолова

9М90. **Комплексная механизация и автоматизация в коксовом цехе.** Габай Л. И. «Кокс и химия», 1960, № 11, 34—39.—На Ждановском коксохим. з-де проведена механизация и автоматизация многих производственных процессов. Оборудованы самоуплотняющимися крышками стояки по принципу уплотнения «железо по железу». Усовершенствована схема автоматич. загрузки печей угольной шихтой; по новой схеме имеется 4 программы автоматики загрузки, которые учитывают условия работы в связи с имеющими место на практике изменениями сыпучих свойств шихты. Введена комплексная автоматизация управления и сигнализации в работе тушильных вагонов, тушильных башен, коксовых рамп и коксосортировок, а также дистанционное управление тельферной установкой для очистки отстойников башен тушения. Приведены соответствующие схемы по различным узлам коксового цеха. В. Ермолова

9М91. **Отношение к растворителям продуктов карбонизации углей.** Ladam A., Payen P. Die Einwirkung von . Lösungsmitteln auf die Verkokungsprodukte von Kohlen. «Brennstoff-Chemie», 1960, **41,** № 4, 106—109 (нем.).—Навески 5 *г* двух образцов углей с содержанием С 85 и 89%, измельченные до размера $< 0,16$ *мм*, нагревали в кварцевой трубке до 350—1000° со скоростью 2° в 1 мин., после чего быстро охлаждали. Исследовали способность карбонизованных углей к абсорбции паров пиридина и растворимость в нем, а также набухание в различных р-рителях. Отмечено резкое падение растворимости при т-рах, выше пластич. области. Аналогия между исходным углем и полукоксом сохраняется только до т-ры 450°. А. Агроскин

9М92. **Замечания по поводу изучения пиролиза каменных углей методом дифференциального термического анализа.** Boyer A. F., Payen P. Bemerkungen zur Untersuchung der Pyrolyse von Steinkohlen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse. «Brennstoff — Chemie», 1960, 41, № 4, 104—106 (нем.).—На кривых дифференциального термич. анализа жирных углей наблюдается в диапазоне т-р 420—450° пик, приписываемый экзотермич. эффекту пиролиза. Авторы на основании проведенных опытов термич. анализа окисленных и других углей отрицают наличие экзотермич. эффекта и считают, что появление пика на кривой объясняется значительным увеличением теплопроводности при переходе угля в этом интервале т-р в пластич. состояние. А. Агроскин

9М93. **Парафин из смолы полукоксования бурого угля УССР.** Кігель Т. Б. Парафін із смоли напівкоксування бурого вугілля УРСР. В сб. «Комплексне використання паливноенерг. ресурсів України». Вип. I. Київ, АН УРСР, 1959, 203—208 (укр.).—При очистке сырого парафина (П) смолы полукоксования бурого угля УССР твердым теплоносителем-полукоксом предложено использовать селективный р-ритель-дихлорэтан и отбеливающую глину Пыживского месторождения. Полученный буроугольный П отвечает ГОСТ 784-53 на нефтяной П марки Б. Вакуумная разгонка и изучение физ.-хим. констант фракций позволили определить наличие соединений от C_{22} до C_{31}. Содержание изо-парафинов составило 5—6,3% от общего кол-ва парафинов. Библ. 6 назв. Е. Зимакова

9М94. **О термическом разложении гуминовых кислот.** Белькевич П. И., Гайдук К. А. «Тр. Ин-та торфа. АН БССР», 1960, 9, 267—273.—При нагревании гуминовых к-т торфа в вакууме при 100—400° наблюдалось повышение содержания в газе CO_2 и CO. При т-рах 350—400° в газе появились H_2 и углеводороды. Д. Цикарев

9М95. **Термодиффузионное разделение групповых компонентов сланцевой смолы.** Нурксе Х. Х. «Tallina polütehn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, A, № 165, 267—281.—Изучена возможность разделения групповых компонентов сланцевого масла в периодически действующей термодиффузионной колонне без резервуаров. Опыты на колоннах высотой 3 *м* и 2 *м* с шириной щели 0,2 *мм* по разделению фракций смолы 180—210° и 240—270° при продолжительности разделения 144 и 72 часа и разности т-р между холодной и горячей стенами соответственно 80 и 100° подтвердили возможность получения конц. групповых компонентов в различных участках колонны. И. Б.

9М96. **Отложения на тарелках колонны атмосферной дистилляции и в трубчатых печах опытной установки переработки смолы на сланцеперерабатывающем комбинате в г. Кохтла-Ярве.** Хюссе И. Ю., Метсик Р. Э., Метсик Л. Ю. В сб. «Химия и технол. горючих сланцев и продуктов их переработки». Вып. 9. Л., Гостоптехиздат, 1960, 132—138.—Содержание нерастворимых в бензоле соединений в отложениях на тарелках колонны колеблется в пределах 48,1—84,5%. Эти отложения содержат 68,6—92,7% золы; содержание Fe в золе достигает 7,62—13,53%, общей S до 4,94%, Cl в виде хлоридов в пределах 15,67—19,66%. Отложения в трубах трубчатой печи также состоят преимущественно из нерастворимых в бензоле соединений, но по характеру они являются главным образом продуктами коксования смолы. Кроме продуктов коксования в состав отложений в трубчатых печах входят в меньшем кол-ве продукты коррозии в виде FeS и хлориды, содержащиеся в перегоняемой смоле. Указано, что для предотвращения чрезмерной коррозии аппаратуры и возникновения отложения в трубчатой печи и особенно на тарелках дистилляционной колонны необходимо обессоливание исходной смолы до содержания хлоридов <50 *мг/л*. И. Р.

9М97. **Усовершенствование установки для улавливания газ-бензина из газа.** Луань Дэ-кай, Ван Цзинь-тао. «Шию ляньчжи, Shiyou lianzhi», 1959, № 18, 49—50 (кит.).—Мероприятия по улучшению улавливания газ-бензина из газа сухой перетонки сланцев на китайском з-де «Шию и чан» путем абсорбции маслом заключаются в улучшении системы охлаждения для понижения т-ры масла дебензине́ при входе его в абсорбер, улучшении системы подогрева масла бензине́ и др. А. Зоннтаг

9М98. **Расчет процесса обесфеноливания подсмольной воды термического разложения горючих сланцев в аппарате, снабженном мешалкой.** Духакоодер Э. Т., Сийрде Э. К. «Tallina polütehn. inst. toimetised. Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, A, № 165, 176—187.—Приводятся основы расчета процесса экстракции и экстракторов подсмольной воды (ПВ) с применением в качестве сольвента «бутонов» — высших гомологов ацетона, выделенных из ПВ. Приведены критериальные ур-ния зависимости коэф. извлечения и массопередачи при различных гидродинамич режимах и показана пригодность предложенных ур-ний для расчета процесса обесфеноливания ПВ экстракцией в аппаратах с мешалкой. И. Богданов

9М99. **Зависимость состава подсмольной воды от системы полукоксования горючего сланца.** Rajavee E. Polevkivi uttevee koosseisu olenevus utmiseks kasutatavast süsteemist. «Tallina polütechn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, A, № 165, 162—175 (эст.; рез. русск.).—Проведено определение содержания фенолов, ацетона, NH_3, H_2S, летучих к-т, смолы, твердого остатка в подсмольных водах (ПВ) полукоксования горючих сланцев в газогенераторах и в камерных и туннельных печах. ПВ полукоксования в печах отличаются от газогенераторных ПВ повышенным содержанием суммарных фенолов (14—16 вместо 2—6 *г/л*) и твердого остатка (14,8—21,5 вместо 1,3—6,8 *г/л*). Д. Цикарев

9М100. **Газификация угля под давлением в Марвелле (Австралия).** Andrews R. S. Pressure gasification at Morwell. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 6, 404—408, 2 (англ.; рез. русск., франц., нем.).—Описание введенного в 1956 г. в эксплуатацию з-да по получению городского газа газификацией бурого угля по способу Лурги на паро-кислородном дутье под давлением. Свеже добытый уголь содержит 60,95% влаги и 18,0% связанного С. Уголь подвергают брикетированию без связующего под давл. 700 *кг/см²*. Характеристика брикетов (в %): влажность 13,0; зольность 1,95; выход летучих 44,68; связанный С 40,37. Газификация брикетов проводится в 6 газогенераторах, вырабатывающих по 170 тыс. *м³* сырого газа в сутки. Показатели процесса газификации: выход газа 1000 *м³/т* брикетов, расход O_2 (95%) 177,8 *м³* на 1000 *м³* газа, расход пара 1280 *кг* на 1000 *м³* газа, т-ра пара 412°, теплотворность очищ. газа 3950 *ккал/м³*, к.п.д. процесса 81,25%. Состав очищ. газа (%): CO_2 2,0; O_2 0,2; C_nH_m 0,3; CO 21,8; CH_4 19,1; C_2H_6 0,4; H_2 53,9; N_2 2,3. В связи с высоким содержанием щелочей в золе угля наблюдались цементация и шлакование золы на решетке генератора, которая была реконструирована. Вторая трудность, которая была при освоении з-да, связана с коррозией теплообменников, вызванной малым содержанием NH_3 в конденсатах. С. Гордон

9М101. **Уголь как углеродистый минерал. «Карбонургия».** Gillet Alfred. La houille minerai de carbone; la «carbonurgie». «Rev. univers. mines.», 1960, 16, № 5, 213—226 (франц.).—Автор считает, что основным видом использования каменного угля должна быть хим. переработка, и предлагает для новой отрасли пром-сти название «карбонургия». Дана сводка работ автора по изучению состава углеродистых соединений и углей методом треугольных диаграмм и высказаны рекомендации о направлениях рациональной

переработки углей. В частности, для жирных бельгийских углей рекомендуются три направления переработки: окисление с целью получения антраксилоновой к-ты и использования ее в качестве удобрения, термич. растворение в гудроне при кратковременном нагреве (350—400°), др. виды хим. переработки. Н. Г.

9М102. Опытная установка для жидкофазной гидрогенизации угля. Sakabe Tsutomu, Ogo Yoshiski Kambayashi Yoshio, Sassa Rokuro, Suzuki Morio, Horie Michio, Ohisa Tomisaburo, Hunaki Mitsugu. «Ког̄е кагаку дзасси; Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 4, 545—555, A29 (японск.; рез. англ.).—Описывается опытная непрерывнодействующая установка для отработки процесса жидкофазной гидрогенизации угля шахты Миике. Производительность установки 50 *кг/сутки*, т-ра 450—480°, давл. 700 *ат*, катализатор Sn-оксалат. На установке проверялись технологич. режимы различных операций и проводилось обучение персонала работе с аппаратурой высокого давления. Приведены схема установки и чертежи основной аппаратуры. У. Андрес

9М103. Вязкость угольно-масляной пасты. Sakabe Tsutomu, Kanbayashi Yoshio. «Ког̄е кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 5, 894—895, A47 (японск.; рез. англ.).—При изучении процесса непрерывного гидрирования угля была определена вязкость угольно-масляных паст, содержавших 30—50% угля. Найдено, что зависимость между уд. вязкостью пасты и конц-ией в ней угля выражается ф-лой Робинзон. А. Шахов

9М104. Прочность на разрыв пиролизного графита при температурах до 2750°. Martens H. E., Jaffe L. D. Tensile strength of pyrolytic graphite up to 2750°C. «J. Appl. Phys.», 1960, **31**, № 6, 1122 (англ.).—Проведено измерение прочности на разрыв графитовых стержней длиной 5,1 *см* и толщиной 0,25 *см*, приготовленных разложением метано-водородных смесей при 2100°. Измерения проводились в атмосфере He. Установлено, что при т-ре > 1600° наблюдалась пластич. деформация, имевшая максим. значение при 2500—2750°, притом значительно большее, чем для графитов, приготовленных из нефтяных и угольных пеков. Прочность исследованного графита была на порядок выше, чем у пековых. У. Андрес

9М105. Термический крекинг углей. Сообщ. IV. Оранский Н. И. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 4, 935—940.—Опыты по термич. крекингу проводили во вращающемся автоклаве емк. 1 *л* при т-ре 390—410° и рабочем давл. 65—200 *ат* с рабдописситом Приморского месторождения с зольностью 25,3 и выходом летучих 56%. Измельченный уголь предварительно смешивали с р-рителем в весовом отношении 1 : 1; в качестве р-рителей испытывали: первичную и газогенераторную смолы, фенолы, антраценовое масло. Экстракты углей подвергали адсорбционно-хроматографич. анализу. Достигнута глубина крекинга 84—95% от органич. массы угля. Крекинг протекал в направлении образования ароматич. и полициклич. углеводородов. В золе рабдописсита обнаружено высокое содержание Ti и Al. Сообщение III см. РЖХим, 1957, № 15, 52192. В. Кельцев

9М106. Изменение коэффициента Нернста — Эттингаузена в процессе графитации кокса. Пашнин М. И. «Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т», 1958, **5**, № 1, 165—169.—Коэффициент термомагнитного эффекта Нернста-Эттингаузена (*Q*) для графитовых электродов и порошков, изготовленных из пиролизного кокса, имеет отрицательный знак. При т-рах > 1500° он непрерывно возрастает с повышением т-ры обработки углеродистого материала, причем для графитовых электродов он в 40 раз больше, чем для порошков. Д. Цикарев

9М107. Влияние температуры графитирования и механического размола на термосилу порошков из коксов. Шулепов С. В. «Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т», 1958, **5**, № 1, 171—179.—Показано, что термоэлектродвижущая сила графитируемых углеродистых материалов зависит от т-ры их обработки и степени измельчения. Время выдержки материалов при конечных т-рах на термосилу существенно не влияет. Д. Цикарев

9М108. Изменение коэффициента Холла в процессе графитации коксов. Пашнин М. И. «Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т», 1958, **5**, № 1, 159—164.—Коэффициент Холла (*R*) измерялся в магнитном поле напряженностью 8000—14 000 *э* на пластинках нефтяного и пекового коксов и на порошках этих коксов. При т-рах 1000—1400° *R* уменьшался, а при т-рах 1400—2100° быстро возрастал и затем при т-рах 2100—2600° снова уменьшался и проходил через нуль. У порошков *R* был в 2—3 больше, чем у сплошных электродов. Д. Цикарев

9М109. О механизме процесса графитирования углеродистых веществ. Шулепов С. В. «Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т», 1958, **5**, № 1, 181—186.—Графитация углеродистых материалов протекает в три стадии: разрушение остатков органич. соединений до 1400°, а также карбонизация и ароматизация их, сопровождающиеся ростом графитоподобных сеток; переход углеродистого в-ва в турбостратное состояние при 1400—2100° и возникновение структуры графита при т-рах > 2100°. Д. Цикарев

9М110. Холодное литье графопластов. Неугодов П. П. «Тр. Моск. ин-та хим. машиностр.», 1960, **22**, 169—178.—При литьевом способе изготовления изделий из пластич. массы с графитовым наполнением (графопластов) связующее затвердевает вследствие р-ции конденсации под действием отвердителя. Из графопласта, в состав которого входят (в вес.%) графит электродный 45, графит серебристый 5, парабензолсульфокислота 5 и смола ВИАМ-Б 45, получены изделия, имеющие уд. в. 1,6, предел прочности сжатию 600—700 *кг/см²* и изгибу 270—350 *кг/см²*. Изделия обладают значительной хим. стойкостью. Приведена технология приготовления графопластов. Д. Цикарев

9М111. Обзор исследований по химии гумусовых веществ. Wojciechowski Jan. Stan badań nad chemizmem próchnicy. «Acta agrobot.», 1960, **9**, № 1, 11—28 (польск.; рез. нем.).—Библ. 30 назв.

9М112. О разделении гумусовых веществ с помощью хроматографических методов. Trojanowski Jerzy. Zagadnienie frakcjonowania związków próchnicznych ze szczególnym uwzględnieniem chromatografii. «Acta agrobot.», 1960, **9**, № 1, 85—96 (польск.; рез. нем.).—Дано подробное описание методики хроматографич. разделения гумусовых в-в торфов на фульво-, гематомелановые и гуминовые к-ты. Выделенные фракции испытаны на биологич. активность, причем отмечены случаи как ускорения, так и замедления роста растений. Н. Гаврилов

9М113. Гуминовые вещества. Isakovski Slobodan. Huminske materije. «Kemija u industriji», 1960, **9**, № 5, 133—136 (сербо-хорв.).—Дается определение гуминовых в-в и описывается их образование природным путем из бурых углей и лигнита, а также получение искусств. путем из белковых в-в, сахаров, лигнина и фенолов. Предполагается, что наличие гуминовых в-в влияет на процессы брикетирования и коксования углей. З. Лебедева

9М114. Физико-химическая характеристика очистных масс, применяемых для обессеривания синтез-газов. Sokalski Zdzisław, Kramarz Wanda. Fizykochemiczna charakterystyka mas wiążących do odsiarczania gazów syntezowych. «Roczn. chem.», 1960, **34**,

№ 2, 529—552 (польск.; рез. русск., англ.).—Сообщаются результаты эксперим. изучения физ.-хим. свойств нескольких сортов очистных масс (ОМ), полученных при активации польских руд путем видоизмененного термощелочного метода в паровом автоклаве. Найдены графич. зависимости между общим содержанием серы в ОМ и временем контакта ОМ с очищаемым газом, а также между константой равновесия и т-рой р-ции, протекающей на поверхности контакта.
Я. Сатуновский

9М115. Экономически рациональное использование промпродуктов обогащения углей Остравско-Карвинского бассейна (Чехословакия). Kos Vladimír. Ekonomické využití meziproduktů ostravsko-karvinského revíru. «Paliva», 1960, 40, № 5, 148—151 (чешск.).—Рекомендуется промпродукт с зольностью до 45—50% сжигать в горизонтальной циклонной топке без подогрева воздуха или с подогревом до 400° и давл. >1200 *мм* вод. ст. Смешивание разных видов промпродукта позволяет обеспечить необходимый интервал между т-рами размягчения и текучести золы.
Я. Сатуновский

9М116. Процесс сушки, озоления и выхода летучих из слоя подмосковного бурого угля при верхнем зажигании. Парилов В. А. «Теплоэнергетика», 1960, № 7, 39—44 (рез. англ.).—На эксперим. топке исследована кинетика изменения влажности, зольности и выхода летучих по высоте слоя при горении подмосковного бурого угля. Общая высота слоя достигала 98 *мм*, крупность угля 4—5 *мм*. Результаты опытов представлены в виде обширного графич. материала. У. Андрес

9М117. Расчет и измерение времени сгорания угольной пыли. Бухман С. В. «Тр. Ин-та энерг. АН КазССР», 1960, 2, 244—251.—Приведены методы расчета и описание аппаратуры для определения т-ры горящих угольных частиц и полного времени сгорания их. Установлена зависимость времени сгорания от размеров частиц, конц-ии O_2 и т-ры камеры горения. Расчетные данные выполнены на основе тепловой теории горения и хорошо совпадают с экспериментальными.
Д. Цикарев

9М118. Новый метод разграничения бурых и каменных углей (ГОСТ 9276—59). Тыжнов А. В. «Разведка и охрана недр», 1960, № 4, 24—27.—Согласно ГОСТ 9276—59 в качестве показателей для разграничения бурых и каменных углей приняты теплота сгорания влажной беззольной массы 5700 *ккал/кг* и выход щел. экстракта после окисления пробы H_2O_2. Навеска угля предварительно обрабатывается H_2O_2, затем экстрагируется 1%-ным р-ром NaOH. В полученном экстракте определяют процент С. При выходе щел. экстракта $>3\%$ угли относят к бурым. А. Агроскин

9М119. Метод прямого определения коксуемости углей и шихт. Николаев И. Н., Степанчиков А. А., Давыдова К. И., Козлова Н. И., Калинкина В. А., Смирнова М. И. «Кокс и химия», 1960, № 11, 9—15.—Разработан лабор. метод непосредственного определения коксуемости углей и их смесей. В основу метода приняты условия коксования угольных шихт, близкие к условиям в промышленной коксовой печи с шириной камеры 407 *мм*, загрузкой шихты 16,5 *т*, насыпным весом 752 *кг/м*^{3}, периодом коксования 14 час. 15 мин. при средней скорости коксования 14,4 *мм/час;* определение коксуемости осуществляется в электропечи. Полученный кокс поступает на физ.-мех. испытания. По своим свойствам полученный кокс близок к коксу, получаемому в промышленных печах. Метод проверен при коксовании промышленных шихт и индивидуальных углей. Метод позволяет получать сходимые показатели прочности при параллельных испытаниях. В. Ермолова

9М120. Разработка статистической схемы контроля зольности польских углей на основе лабораторных анализов. Piątkowski Janusz. Ustalenie schematu statystycznej kontroli zawartości popiołu w węglach polskich na drodze teoretyczno — laboratoryjnej. «Arch. górn.», 1960, 5, № 1, 117—144 (польск.; рез. русск., англ.).—Рассматриваются вопросы отбора проб углей для анализа. Указано на необходимость увеличения кол-ва анализируемого материала по сравнению с польским стандартом. Я. Сатуновский

9М121. Рациональная методика опробования углей Подмосковного бассейна. Огарков В. С. «Научн. тр. Тульск. горн. ин-т», 1958, сб. I, 25—39.—Опробование на полный технич. анализ рекомендуется проводить лишь на отдельных участках, где выявлены гумусово-сапропелитовые и окисленные угли скважинами предварительной разведки. Остальные скважины анализируют только на влажность и зольность. Д. Цикарев

9М122. Быстрый и точный метод определения теплоты сгорания углей. Moreau. Méthode rapide, et néanmoins précise, pour la détermination du pouvoir calorifique des charbons. «Chaleur et ind.», 1960, 41, № 417, 105—112 (франц.).—Дано подробное описание техники определения теплоты сгорания углей в калориметрич. бомбе, методики расчета результатов и определения постоянных прибора. Н. Богданов

9М123. Спектрографический метод определения следов бора в углях, коксах, пеках и смолах. Konieczyński Jan. Spektrograficzna metoda oznaczania śladowych ilości boru w węglach, koksach, pakach i smołach. «Prace Główn. inst. górn.», 1960, B, № 254, 8 s., il. (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Для определения следов B в углях, коксах и т. д. использован кварцевый спектрограф. Изложены методика приготовления проб анализируемого материала и техника определения.
Я. Сатуновский

9М124. Новый способ определения содержания горючей массы в венгерских углях. Mosóczi Ferenc. Újabb nézőpont a magyar szenek éghetőségének értékelésére. «Energia és atomtechn.», 1959, 12, № 10—11, 644—646 (венг.).—Рассматриваются разные методы расчетного определения содержания горючей массы в углях. Автором изготовлен обеззоленный кокс из разных венгерских углей и на основе анализов предлагается принимать при теплотехнич. расчетах для $Q_в$ углерода горючей массы 7900 *кал/г*. Предложены ф-лы для вычисления содержания горючей массы углей в зависимости от возраста угля. С.Розенфельд

9М125. Методика группового анализа торфов. Драгунов С. С., Кортацци Н. А. «Тр. Центр. торфоболотн. опытн. ст.», 1960, 1, 140—149.—В связи с увеличением химико-технологич. использования торфа рекомендуется проводить более углубленный анализ группового состава его. Дано описание методики определения в торфах влаги, золы, спирторастворимых в-в, битумов, выхода водн. экстракта, гуминовых к-т, фульвокислот, гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнинного остатка. И. Богданов

9М126. О точном количественном определении антрацена. II. Метод отгонки с ксилолом. III, 1. Ошибки при определении методом извлечения хлорбензолом. Beiträge zur quantitativen Exaktbestimmung von Anthracen. II. Funakubo Eiichi, Matsumoto Yutaro, Kawanishi Isao. Das Xylol-Abdestillationsverfahren. III, 1. Fanakubo Eiichi. Diskussion der Fehler in den Bestimmungswerten nach der Chlorbenzol-Verteilungsmethode. «Brennstoff-Chemie», 1960, 41, № 2, 46—51; № 8, 243—246 (нем.).—*II.* Описан усовершенствованный метод колич. определения антрацена (I) с помощью р-ции Дильса-Альдера. К нейтрализованной испытуемой пробе с содержанием 0,1—0,5 *г* I добавляют 0,5 *г* малеинового ангидрида (II) и 10 *мл* безводн. ксилола; смесь кипятят 25 мин. с обратным холодильником, добавляют 80 *мл* воды и отгоняют ксилол с перегретым паром. В отгоне не вступивший в р-цию II определяют титрованием. Ошибка определения до 0,3%. И. Богданов

III. При колич. определении I по предложенной методике точность анализа зависит от ошибок при взвешивании и титровании. Погрешностями за счет чистоты II можно пренебречь. Сообщение I см. РЖ-Хим, 1960, № 24, 98087. Д. Цикарев

9М127. **Сборник статей по коксохимии.** (Мэйцзяо хуасюэ ваньцзи). Сб. 6. Пекин, Ецзинь гунъе чубаньшэ, 1960, 110 тыс. иерогл., 0.60 юаня (кит.)

9М128. **Производство угольных брикетов.** Утида Сёдзи. [Тоё коэки кабусики кайся]. Японск. пат. 2628, 18.04.59.—Для получения прочных, не разрушающихся от действия влаги брикетов, угольный порошок смешивают с р-ром аммонийной соли органич. к-ты типа R—$COONH_4$. Смесь формуют в брикеты под давлением, сушат и нагревают, в результате чего соль переходит в нерастворимый амид. Пример. (вес. ч.) 0,5 аммонийной соли растворяют в 15 воды, смешивают со 100 порошка антрацита, формуют в брикеты под давл. 400 *кг/см²*, сушат, а затем нагревают 3 часа при 90—100°. Ю. Ермаков

9М129. **Способ приготовления связующего для производства угольных брикетов.** Сиро Хироси, Ида Сиро. [Явата сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 3332, 4.05.59.—Уголь смешивают со смолой и нагревают до т-ры, при которой происходит его набухание, затем выдерживают при такой т-ре, при которой смола не выделяется из угля; далее к полученному продукту примешивают смолу или масло с более высокой т-рой кипения. Пример. Смесь угля и смолы в отношении 1 : 4 нагревают при 310°, затем выдерживают при 180°; при добавлении к полученному продукту, т-ра плавления которого ~100°, 45% смолы или 35% креозотового масла получается связующий состав с т. пл. 40—45°. Ю. Ермаков

9М130. **Способ повышения спекаемости слабоспекающихся углей.** Сонода Сабуро. [Нихон кокан кабусики кайся]. Японск. пат. 3075, 27.04.59.—Предложено слабоспекающие угли со сравнительно высокой т-рой начала вспучивания (> 420°) для улучшения их коксующихся свойств нагревать в токе инертного газа при т-ре < 300°. В приведенном примере уголь нагревали в токе N_2 при 200° 8 час. Ю. Ермаков

9М131. **Метод производства литейного кокса.** Курита Кио. [Токио гасу кабусики кайся]. Японск. пат. 2627, 18.04.59.—Прочный литейный кокс с низким выходом летучих получают коксованием при 980—1200° (время коксования около суток) шихты, составленной из слабоспекающегося и хорошо спекающегося углей, антрацита и специально приготовленного нефтяного кокса (в кол-ве 1 ~20% от веса всей шихты). Нефтяной кокс предварительно нагревается в печи с внешним обогревом до 1000° до остаточного содержания летучих ~1%. Ю. Ермаков

9М132. **Способ производства фенола.** Holdsworth Ernest Clifford, Milner David William. Manufacture of phenol. [Yorkshire Tar Distillers Ltd]. Англ. пат. 835569, 25.05.60.—При получении фенола (I) сульфированием бензола и сплавлением $C_6H_5SO_3Na$ (II) с избытком NaOH (III) предложено плав, разложенный водой или р-рами Na_2SO_3 (IV) и $NaHSO_3$ (V), до отделения IV нейтрализовать р-ром V или SO_2 в условиях, способствующих осаждению твердого IV. Пример. Плав, содержащий (вес. ч.) 4300 фенолята Na, 685 III, 4670 IV и 200 II разложен добавлением 4500 воды и затем р-ром IV, содержащим 1335 IV, 65 I и 37 II. К полученной массе добавлен 32,7%-ный р-р V, содержащий 5640 V, 60 IV и 170 I. Смеси дано время для расслоения, после чего верхний слой, содержащий 3490 I, 200 II и 50 IV слит декантацией. Остаток подвергают центрифугированию и получают кек, содержащий 8100 IV и 5 I. И. Богданов

9М133. **Обессеривание фенола.** Такасуна Масадзо, Оиси Киёдзи, Кувада Цутому, Такуми Сидзуо. [Кувада Цутому, Такуми Сидзуо]. Японск. пат. 2969, 24.04.59.—Для обессеривания фенола, предназначенного для гидрогенизации, предложен катализатор (КТ), получаемый нанесением Cu на Al_2O_3 или кизельгур, или смесь этих носителей. Помимо Cu в КТ вводится Cr или Mn. КТ восстанавливают H_2 при 150° в течение 5 час. При пропускании в токе H_2 через слой КТ фенола с содержанием тиофенола 400 ч. на 1 млн. содержание последнего было снижено до 8—10 ч. на 1 млн. КТ регенерируют продуванием водяного пара при 200°, а затем воздуха 10 час. Ю. Ермаков

9М134. **Способ бездымной загрузки коксовых печей и устройство для его осуществления.** Варшавский Т. П. Авт. св. СССР 127234, 25.03.60.—Для улучшения условий труда и снижения уноса пыли в газосборники (Г) на коксовых печах с двумя Г предложено последние соединить перекидным газопроводом, а Г коксовой стороны подключать только в период загрузки печей. Загрузка проводится последовательно через один загрузочный люк сначала с машинной, а затем с коксовой стороны без планирования, а через 15—20 мин. производится догрузка печи на среднем участке и планирование загрузки. Д. Цикарев

9М135. **Способ сухой перегонки твердых горючих в ретортных печах и установки для этого.** Dalin D., Gejrot C. J., Johansson A. W., Hedbäck T. J. Förfarande för torrdestillation i retortugnar samt anordningar för förfarandets utförande. [Svenska Skifferolje AB, Närkes Kvarntorp samt D Dalin, Bönninge, C. J. Gejrot, Öberro och T. J. Hedbäck]. Шведск. пат. 167120, 12.05.59.—Патентуется способ сухой перегонки каменного угля или сланца в ретортах, нагреваемых в шахтных печах за счет сжигания остатка от сухой перегонки в топке, расположенной вне реторт. Способ характеризуется тем, что воздух подводится в топку в таком незначительном избытке, который обеспечивает экономичное сжигание; плавление золы и крекинг продуктов дистилляции устраняются путем регулируемого подвода циркулирующей воды в систему охлаждения. Регулировка подачи воздуха в топку достигается путем поддержания давления под слоем топлива или разрежения над ним на таком уровне, который обеспечивает содержание CO_2 в продуктах горения, близкое к максим. пределу. Н. Богданов

9М136. **Способ полукоксования мелкозернистого топлива.** Галынскер И. С., Ворона Д. А., Григорьева Е. А. Авт. св. СССР 131741, 20.09.60.—Мелкозернистое топливо после подсушки и нагрева до 200—250° дымовыми газами в фонтанирующей сушилке подвергается полукоксованию путем контакта топлива с твердым теплоносителем. Д. Цикарев

9М137. **Каталитическая гидроочистка жидких углеводородов, полученных при полукоксовании или газификации бурых углей и горючих сланцев и при перегонке нефти.** Verfahren zum Raffinieren von bei normaler Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen aus der Schwelung oder Vergasung von Braunkohlen oder Ölschiefern oder von Erdöldestillaten durch katalytische Behandlung mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 972924, 19.11.59.—Очистка упомянутых продуктов H_2 (или H_2-содержащими газами) на гидрирующих катализаторах отличается тем, что часть H_2 проходит через реактор (РА) в параллельном с очищаемым продуктом направлении, часть — противоточно. При очистке средних дистиллятов они подводятся к РА при такой т-ре, что часть их в виде пара направляется к верху, жидкая часть к низу РА, а H_2, поступающий в низ РА, контактируется в противоточном с жидкой и в прямоточном направлении с парообразной фазами. В многоступенчатом процессе свежий H_2 встречает

очищаемый парообразный или жидкий продукт в последней ступени очистки; основная часть отработанного газа после очистки от H_2S направляется на рециркуляцию или используется для других целей. В примере нефтяная фракция (100—250° с 0,9% S), нагретая до 350°, при проходе через РА с многослойным катализатором со скоростью 400 *кг* на 1 $м^3$ катализатора в 1 час при давл. 50 *ат* разделялась на 2 потока; жидкость (90%) стекала вниз навстречу H_2 (200 $м^3$ на 1 *т* жидкости) и отводилась из низа РА (содержание S 0,05%); остаток продукта (10%) в виде пара уходил с верха РА в параллельном потоке с H_2; содержание S в этом рафинате 0,1%. С. Розенфельд

9М138. **Процесс газификации пылевидного угля или крекинга углеводородов с прямой теплопередачей.** Procédé de gazéification de charbon pulvérisé ou de craquage d'hydrocarbures par échange direct de chaleur. [Giovanni Hilgers]. Франц. пат. 1195865, 19.11.59.—По патентуемому процессу газификации пылевидного топлива или термич. крекинга жидких или газообразных углеводородов в аппарате создают два вращающихся потока, один из которых подает сырье, а другой — обогревающий газ. Потоки вращаются вокруг керамич. цилиндра, который в свою очередь вращается вокруг своей оси; потоки вращаются с равными тангенциальными и осевыми скоростями, причем их направления могут совпадать или быть противоположными. Указанный цилиндр может быть снабжен каналами для полной или частичной эвакуации компонентов любого из потоков. Даны схемы вариантов конструкции аппарата. С. Гордон

9М139. **Получение газонепроницаемого графита.** Мута Мэйтоку, Сайто Нобуо, Такатани Тору. [Кабусики кайся хитати сэйсакудзё]. Японск. пат. 6538, 6.06.60.—Графит пропитывают алкиловым эфиром титановой к-ты и подвергают гидролизу в воде, к-те или в водн. р-ре оснований, после этого графит нагревают, в результате получают графит, пропитанный TiO_2. Пример. Графитовый диск диам. 3 *см* и высотой 5 *мм* помещают в резервуар, создают вакуум 10^{-3} *мм* рт. ст., подают в резервуар бутиловый эфир титановой к-ты, пропитывают им графит, выдерживают ~1 час в вакууме, затем повышают давление до нормального; далее в течение 24 час. проводят в воде гидролиз. Когда гидролиз полностью закончится, графит в течение 24 час. сушат при 100° и нагревают при 500°. До обработки воздухопроницаемость графита была равна $4 \cdot 10^{-3}$ дарси; после его обработки она составляет $2 \cdot 10^{-5}$ дарси. Графит выдерживает т-ру 500° и давл. 5 *атм*. Если такой графит вторично пропитать бутиловым эфиром титановой к-ты с последующим гидролизом, то воздухопроницаемость такого графита может быть понижена до $2 \cdot 10^{-6}$ дарси. Вместо бутилового эфира могут быть использованы этиловый, изопропиловый эфиры титановой к-ты. В. Зломанов

9М140. **Твердое горючее и его производство.** Combustible solide et son procédé de préparation. [A. F. Boedt]. Бельг. пат. 555524, 12.02.60.—Способ произ-ва твердого горючего включает измельчение растительных отходов до нужных размеров и приготовление из них формованных изделий за счет органич. связующего, которое может представлять смесь углеводородов и их производных. Растительные остатки и связующее могут быть подвергнуты предварительному нагреванию. А. Агроскин

9М141. **Способ предупреждения выделения каменноугольного и других масел из пропитанного ими дерева.** Novák Josef. Způsob odstranění ronění oleje z černouhelného dehtu nebo jeho směsí s jinými olejovitými látkami z impregnovaného dřeva. Чехосл. пат. 89467, 15.04.59.—Древесные столбы или другие изделия пропитывают консервирующими маслами как обычно под давлением. Затем в том же котле, но при более высоком давлении обрабатывают пропитанный материал горячим р-ром щелочи NaOH или KOH с выдержкой, напр., при 80° и 8 *ат* в течение ⩾ 1 часа. Я. Сатуновский

9М142. **Способ очистки коксового газа от сероводорода, аммиака и двуокиси углерода.** Klempt Walter. Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff. Ammoniak und Kohlendioxyd aus Koksofengasen. [Bergwerksverband G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 973067, 26.11.59.—Предложенный способ удаления H_2S, NH_3 и CO_2 из коксового газа под повышенным давлением путем отмывания H_2S циркулирующей аммиачной водой и затем NH_3 чистой водой или слабой аммиачной водой характеризуется тем, что улавливание H_2S производится обычным путем под давл. 7—11 *ати*, а вслед за этим улавливание основного кол-ва NH_3 и остаточного CO_2 производится при более высоком давлении (предпочтительно 20 *ати*). Водн. р-ры из сероводородного и аммиачного скрубберов могут перерабатываться раздельно. А. Агроскин

9М143. **Способ непрерывного саморегулируемого беспламенного окисления горючих материалов.** Zimmermann Frederick J. Method for the continuous self-sustaining flameless oxidation of combustible materials. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2824058, 18.02.58.—Предложен способ непрерывного окисления горючего материала кислородсодержащим газом в водн. дисперсии под давлением в таких условиях, что процесс окисления саморегулируется и дает тепловую энергию в кол-ве, необходимом для беспламенного горения и последующего использования тепла р-ции и образующихся газов для произ-ва работы. Пример. Обогреваемый маслом реактор заполняют на 2/3 сульфитным щелоком, нейтрализованным известью, нагревают до 270° и затем, уменьшив нагрев до 85°, непрерывно подают в реактор под давл. 100 *ат* воздух и щелок в кол-ве соответственно 130 *кг* и 300 *л* в 1 час. Продукты р-ции, содержащие CO_2, N_2 и водяной пар, поступают в испаритель и далее в газопаровую турбину и теплообменники. В качестве сырья пригодны отходы органич. произ-в, уголь из лигнина и другие материалы. С. Розеноер

См. также: переработка твердых горючих ископаемых. Происхождение твердых горючих ископаемых 9Г92. Коррозия 9И181, 9И189, 9И221, 9И232. Сточные воды коксохимич. установок 9И315. Техника безопасности 9И347

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

9М144. **Превращения углеводорода при низких температурах как причина разнообразия типов нефти.** Добрянский А. Ф. «Сб. тр. Межвуз. совещания по химии нефти, 1956». М., Моск. ун-т, 1960, 61—64.—Работы по изучению низкотемпературного превращения углеводородов (У) разных классов проводили с применением в качестве катализаторов искусственно приготовленных алюмосиликатов, активированных природных бентонитовых глин, неактивированных глин и даже не высушенных глин, а также глин некоторых нефтяных месторождений. Опыты проводили при 200—300° в статич. условиях при нормальном и повышенном давлениях, а течение значительных промежутков времени (до 50 час.). Многие У настолько легко поддаются превращениям, что в присутствии даже небольших кол-в глины их нельзя довести до свойственной им т-ры кипения вследствие образования легких фракций. Исследовано много ароматич. У, меньшее кол-во полиметиленовых и мало изучены метановые У, а также некоторые керосиновые и масляные фрак-

ции нефтей. Основные изменения У состоят в диспропорционировании радикалов, в изомеризации. Превращения ароматич. У с радикалами C_5 не сопровождаются отщеплением этих радикалов в заметной степени. Основное направление — перемещение радикалов с преимущественным образованием менее замещенных форм. Моноциклич. У ряда циклогексана прежде всего изомеризуются в гомологи циклопентана. Диспропорционирование радикалов в этом случае практически не имеет места. Метановые У отличаются высокой устойчивостью. Парафин и церезин превращаются с трудом в низшие фракции, для которых характерно отсутствие непредельных и значительное содержание ароматич. У. Изучение продуктов превращения У различных классов показало, что ни при каких условиях нафтеновые У не образуются. Исключение составляют те виды сырья, которые уже содержат нафтеновые или вообще полиметиленовые циклы.
И. Руденская

9М145. **Инжекция растворителя в нефтяные коллекторы.** Хиракава С. «Сэкию гидзюцу кёкайси, J. Japan. Assoc. Petrol. Technologists», 1959, 24, № 4, 130—136 (японск.; рез. англ.)

9М146. **Нефти объединенной Арабской Республики.** Borham M. A., Mustafa A. Crude oils of the United Arab Republic. «Petroleum», 1960, 23, № 9, 346—350 (англ.).—Нефти, добываемые в разных месторождениях ОАР, относятся к относительно тяжелым нефтям смешанного типа (уд. в. 0,905—0,933), с большим содержанием S (1,9—4,67%), высоким показателем кокса по Конрадсону (8,5—14) и содержат также парафин. Нефти всех месторождений характеризуются очень низким выходом светлых продуктов; при предельной вязкости мазута, равной 5,5 *ст* при 37,8°; его выход достигает 79—97%; выход бензина (с т-рой конца кипения 150—160°) колеблется в пределах 1,8—10%, а содержание керосина, т-ра конца кипения которого, в зависимости от содержания S в нефти, колеблется между 225—260°, составляет 4,6—13%; газойль практически отсутствует (0,7—2%). Мазут используется в основном в качестве топлива, и только незначительная часть перерабатывается на битум хорошего качества. Приведены данные о потреблении в ОАР в 1960 г. разных нефтепродуктов. С. Розенфельд

9М147. **Определение содержания ванадия и никеля в румынских нефтях и попытка определения зависимости между их содержанием и генезисом нефтей.** Şerbănescu Ana. Determinarea conţinutului de vanadiu şi nichel în ţiţeiurile romîneşti şi încercări de a stabili o relaţie între acesta şi geneza ţiţeiurilor. Inpranţa tehnologică. «Petrol şi gaze», 1960, 11, № 9, 408—416 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Отмечена роль V и Ni в нефтепереработке и их коррозийное действие на аппаратуру промышленных установок, работающих на мазуте и других жидких топливах. Подчеркивается значение соотношения V/Ni, как геохим. показателя для румынской нефти. Из резюме автора

9М148. **Возможность корреляции нефтяных коллекторов по содержанию ксилола в сырой нефти.** Hirano Shizo, Tanaka Shigeyuki, Tezuka Machiko, Hashimoto Shigeru. «Сого сикэнсё нэмпо, Annual Rept Engng Res. Inst. Fac. Engng, Univ. Tokyo», 1960, 18, № 2, 55—60 (японск.; рез. англ.).—Проведены анализы состава нефти разных коллекторов и горизонтов месторождения Ябазе при помощи фракционирования и ИК-спектрометрии. Показано, что содержание *м*- и *n*-ксилолов в сырой нефти может быть принято как одна из характеристик для корреляции отдельных коллекторов месторождения и что нефти из менее глубоких горизонтов содержат больше ксилолов, чем из более глубоких. Метод пригоден для корреляции вновь разрабатываемой продуктовной толщи с ранее известными коллекторами. А. Шахов

9М149. **Содержание металлов в нефтях.** Ball John S., Wenger W. J., Hyden Harold J., Horr C. A., Myers A. T. Metal content of twenty-four petroleums. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 4, 553—557 (англ.).—Результаты анализа миним. кол-в металлов (М) в 24 образцах нефтей (Н) различного геологич. возраста показали, что между содержанием М и природой компонентов органич. части Н наблюдаются соотношения, которые могут иметь значение для решения определенных вопросов генетич. характера. Для нефтей более древних формаций полученные результаты имеют более последовательный характер. При деасфальтизации бо́льшая часть М концентрируется в асфальтенах, но значительные кол-ва остаются в деасфальтированной части. Н. При адсорбции на флорисиле элюат характеризуется очень малым содержанием М, а десорбат содержит бо́льшую часть М. В основном М связаны с азотистыми соединениями Н. А. Некрасов

9М150. **Порфирины, никель, ванадий и азот в нефти.** Dunning H. N., Moore J. W., Bieber Herman, Williams R. B. Porphylin, nickel, vanadium, and nitrogen in petroleum. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 4, 546—549.—Исследовалось содержание V, Ni и порфиринов в различных сырых нефтях (главным образом в нефти Бачакваро). В наиболее богатых нефтях 3—10% V содержится в виде порфириновых комплексов. Имеются косвенные указания на то, что во многих нефтях значительная часть V находится в виде азотистых комплексов. От $^1/_3$ до $^1/_2$ летучих соединений V обнаруживается в газойле как в виде соединений ванадила, так и в виде металлопорфириновых комплексов. Описана эксперим. методика определения. Библ. 16 назв. А. Некрасов

9М151. **Детализированное исследование циклогексановых углеводородов бензиновых фракций некоторых нефтей Сахалина.** Подклетнов Н. Е., Брянская Э. К. «Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та АН СССР», 1959, вып. 8, 36—52.—В результате применения адсорбционного разделения углеводородов на силикагеле, точного фракционирования путем ректификации, дегидрогенизационного катализа с Fe-Pt-катализатором и спектров комб. расс. света установлен качеств. и колич. состав циклогексановых углеводородов (ЦУ) бензиновых фракций, выкипающих до 175°, нефтей промышленных месторождений северо-восточного Сахалина: Восточного Эхаби, Эхаби и Паромая. Полученные результаты сведены в таблицу. Индивидуальный состав ЦУ расшифрован на 79,4, 88,9 и 91,5% (считая на сумму дегидрируемых ЦУ) для бензинов Восточного Эхаби, Эхаби и Паромая, соответственно. Идентифицированные ЦУ представлены в основном однокольчатыми соединениями с короткими неразветвленными боковыми цепями. ЦУ исследованных нефтей состоят в подавляющем большинстве из одно- и двухалкильных замещ. циклогексана и в значительно меньшей мере из трехзамещенных и незамещенного циклогексана. Среди ЦУ с двумя метильными группами преобладают 1,3-замещенные. При сравнении состава индивидуальных углеводородов исследованных бензинов видно, что бензин Паромайской нефти отличается более высоким содержанием метилциклогексана (33,4%), чем бензин восточно-эхабинской и эхабинской нефтей (25,1 и 21,5%). Бензин Паромая содержит меньше углеводородов C_8 (31,8% от суммы ЦУ), чем бензины восточно-эхабинской и эхабинской нефтей (36,4 и 36,7%); при исследовании ароматич. углеводородов этих бензинов замечено обратное явление — содержание ароматич. углеводородов C_8 в них соответственно 39,7, 28,6 и 27,7% от суммы ароматических. При сравнении конц-ии индивидуальных ЦУ, содержащихся в бензинах прямой гонки сахалинских нефтей и в некоторых бензинах нефтей СССР и США, видно, что исследуемые бензины по

выделяются высоким содержанием циклогексановых производных. Библ. 22 назв. А. Нагаткина

9М152. **Гидроароматические углеводороды фракции 140—175° С нефти Карачухурского месторождения нижнего отдела.** Пишнамаззаде Б. Ф., Исмаилзаде И. Г., Кошелева Л. М., Эйбатова Ш. Э., Мамедов Ф. А. «Азәрб. кимjа ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 3, 65—75 (рез. азерб.).—В результате изучения природы гидроароматич. углеводородов (ГУ), взятой для исследования деароматизированной фракции 140—175° смеси нефтей нижнего отдела месторождений Карачухур и Ясамаль, найдено 22 ГУ, из которых 20 моноциклических, 2 бициклических. Содержание моноциклических в 17,6 раза больше, чем бициклических. Среди моноциклич. ГУ преобладают *н*-пропилциклогексан (2,39%) и 1-метил-2-этилциклогексан (2,18%), а из бициклических гидриндан 0,97%. Исследованные ГУ содержат (в %) дизамещенных 9,98, тризамещенных 4,03 и монозамещенных 3,80, бициклич. углеводородов без боковых цепей 1,03. ГУ с боковой цепью, содержащей > 4 атомов С, не найдено. А. Нагаткина

9М153. **Первенец нефтепереработки Башкирии.** Пархоменко В. «Нефтяник», 1960, № 11, 30—31.—Описана история строительства и дана технологич. схема нефтеперерабатывающего з-да в Ишимбаеве, вступившего в строй в декабре 1936 г. И. Рудепская

9М154. **Нефтеперерабатывающий завод фирмы British Petroleum Co. в Монреале (Канада).—.** BP refinery Montreal. «Canad. Oil and Gas Inds», 1960, **13**, № 8, 35—50 (англ.).—Описание з-да, построенного в 1959 г. и выпускающего главным образом высокооктановые бензины, дизельное, котельное топливо, пропан. На з-де имеются установки для атмосферной и вакуумной перегонки производительностью (*м³/сутки*) ~4000, для гидрообессеривания дистиллятов над Co-Mo-катализатором на ~2000, для каталитич. риформинга (платформинга) на ~1000, каталитич. крекинга на ~1500, каталитич. полимеризации на 130°. Г. Марголина

9М155. **Процессы и оборудования для нефтяной промышленности Японии.** Tamaki Akiyoshi. Process, machinery and apparatus for petroleum industry. «Bull. Japan Petrol. Inst.», 1960, **2**, 122—125 (англ.).—Приводится перечень процессов, машин и аппаратов, для нефтяной и нефтехим. пром-сти, импортированных в Японию в 1952—1960 гг. Основным поставщиком являются США. В 1960 г. Японией закуплены у фирмы Universal Oil Products Co. процессы Unifining, Merox, Udex, Unisol и др. Сообщаются также данные об оборудовании, изготовляемом в Японии. С. Розеноер

9М156. **Контрольно-измерительные приборы в нефтяной промышленности. Часть 3. Самопишущие приборы для контрольных щитов.** Postle R. Instrumentation in the petroleum industry. Part 3. Miniature instruments for graphic display panels. «Petroleum», 1959, **22**, № 9, 309—312 (англ.).—Часть 2 см. РЖХим, 1960, № 22, 90019.

9М157. **Профилактический осмотр и ремонт оборудования на нефтеперерабатывающих заводах.** Thornton J. F. PM-key to equipment failure control. «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 3, 177—182 (англ.).—Комплекс мероприятий по профилактич. осмотру и ремонту (ПОР) оборудования обеспечивает высокую производительность и длительный срок его работы. Затраты на ПОР не должны превышать стоимости ремонтных работ и производственных потерь вследствие аварий, имеющих место в отсутствие ПОР. Программа работ по ПОР одного из нефтезаводов предусматривает: инвентаризацию и маркировку однотипного оборудования, составление перечня мероприятий по ПОР для данного вида оборудования, осуществляемых в процессе его работы, при остановке и в случае капитального ремонта, составление графика работ ПОР, предусматривающего частоту и чередование различных мероприятий. Е. С.

9М158. **Плановое обеспечение работы подсобных цехов нефтеперерабатывающего завода.** Alban F. P. The systematic prediction of refinery utilities. «J. Inst. Petrol.», 1960, 46, № 441, 273—284. Discuss., 284—288 (англ.).—Рассмотрены вопросы планирования работы подсобных цехов (пар, электрич. энергия, вода, топливо, сжатый воздух) нефтезаводов. А. Шахов

9М159. **Переработка сырой нефти.** Ruf H. Die Aufarbeitung (Raffination) der Roherdöls. «Schweiz. techn. Z.», 1960, 57, № 38—39, 776—787 (нем.; рез. франц.).—Общая характеристика нефти и популярное изложение методов ее переработки. Б. Энглин

9М160. **Снижение потерь от испарения в емкостях для хранения.** Basore C. A. Cut evaporation losses from storage tanks. «Oil and Gas J.», 1960, **58**, № 32, 99—100 (англ.).—Описано устройство, снижающее потери от испарения, в резервуарах с конич. крышами, представляющее собою наружный теплообменник, куда поступают образующиеся пары. Охлаждение паров в теплообменнике производится поступающей водой. Приведены результаты испытаний устройства на опытной установке. С. Гордон

9М161. **Графики для расчета продолжительности опоражнивания резервуаров.** Rostafinski W. A. Graphs find vessel drain time. «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 3, 213—216 (англ.).—Приводятся 3 графика для определения времени истечения жидкости из цилиндрич. резервуаров (Р), зависящего от следующих факторов: а) свойств жидкости, б) формы и объема Р, в) уровня жидкости в Р, г) типа выходного устройства (трубы, сопла, насадки и др.). График I предназначен для определения приведенного диаметра трубы круглого сечения, эквивалентной данному выходному устройству при заданной длине, график II — для определения времени истечения из вертикального цилиндрич. Р, в зависимости от уровня жидкости в Р и соотношения диаметров Р и приведенной трубы, график III — то же для горизонтального цилиндрич. Р с плоскими днищами. Приведен пример с числовым расчетом. Е. Соколова

9М162. **Электроподогрев вязких нефтей и нефтепродуктов.** Тонкошкуров Б. А., Асатурян А. Ш., Свиридов В. П. «Нефт. х-во», 1960, № 11, 46—49.—Приведены методы расчета коэф. теплопередачи и технич. характеристик электроподогревателей. По приведенной методике можно производить расчет электроподогревателей для разогрева нефтей, нефтепродуктов и других вязких жидкостей в ж.-д. цистернах, теплообменниках, резервуарах и других хранилищах. Расчет подогревателя при вынужденном движении разогреваемой среды принципиально не отличается от метода, рассмотренного в примере. И. Руденская

9М163. **К вопросу подготовки нефтей к переработке. Физико-химические основы обезвоживания и обессоливания нефтей.** Петров А. А. «Тр. Гос. Всес. исслед. и проектн. ин-т Гипровостокнефть», 1959, вып. 2, 391—402.—Изложены факторы, определяющие устойчивость нефтяных эмульсий, структурно-механич. свойства поверхностных слоев на границе раздела нефти и воды, условия слияния капель в эмульсии, дисперсность нефтяных эмульсий, вязкость и плотность нефти и эмульгированной воды. Развиваемые в работе положения о процессе разрушения нефтяных эмульсий положены в основу классификации способов обезвоживания и обессоливания нефтей. Способы обезвоживания и обессоливания расположены по трем основным признакам: способы, основанные исключительно на снижении прочности защитных слоев, способы, в которых применено также увеличение силы давления, действующей между каплями при их столкновениях, способы, в которых применены контактирующие поверхности. И. Руденская

9М164. **Программирование расчетов процесса дистилляции.** Maddox R. N., Erbar J. H. Programming plate to plate distillation calculations. «Petrol. Engr»,

1959, 31, № 10, C35—C36, C38—C39 (англ.).—Изложена программа исследований ун-та шт. Оклахома по разработке задания на счетную машину для выполнения расчетов дистилляции многокомпонентных систем углеводородов. Приведен схематич. порядок расчетов, производимых машиной. И. Руденская

9M165. О моделировании реакционных устройств в некоторых процессах гетерогенной конверсии углеводородов. Артюхов И. М. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 11, 2512—2520.—Обработаны эксперим. данные для ряда процессов гетерог. конверсии углеводородов в предположении, что во всех рассматриваемых случаях конверсия углеводородов происходит главным образом на внешней поверхности катализатора (имеется в виду превращение, происходящее в диффузионной области). Установлено, что критерий конверсии или степень превращения определяется в зависимости от критериев *Re* или *Nu* реакционного пространства. Предложены 2 ур-ния, которые могут быть использованы для обработки опытных данных и обобщения кинетич. закономерностей в различных процессах с целью моделирования реакционных устройств. А. Некрасов

9M166. Влияние пористости силикатных катализаторов на крекинг и реформинг нефтепродуктов. Оборин В. И., Остриков М. С., Ростовцева И. В., Арутюнова О. Л. «Сб. тр. Межвуз. совещания по химии нефти, 1956». М., Моск. ун-т, 1960, 177—193.—Получены магнийсиликатные (МК) и алюмосиликатные (АК) катализаторы различной пористости путем сушки их в присутствии поверхностноактивных в-в (изоамиловый, циклогексиловый, октиловый спирты, а также масляная, олеиновая и нафтеновые к-ты). Исследование пористости и распределения пор по радиусам, а также активности МК показало, что для крекинга газойля из грозненской парафинистой нефти необходимо наличие переходных пор с радиусом 25—40 А. В их отсутствие активность МК снижается в ~1,5 раза. Развитие более крупных пор с радиусом до 70 А уменьшает уд. поверхность МК, в результате чего активность его возрастает не столь сильно. Процесс реформинга стабильного крекинг-дистиллята в присутствии пропан-пропиленовой фракции под давлением проходит лучше на широкопористом АК, чем на тонкопористом. Это объясняется бо́льшей доступностью активной поверхности катализатора для реагирующих молекул. А. Н.

9M167. Новые трубчатые печи конверсии углеводородных газов. Жунко В. И., Клименко В. Л. «Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива», 1959, вып. 8, 113—132.—Рассмотрены существующие конструкции трубчатых печей для конверсии углеводородных газов, в частности природного газа, в смеси с водяным паром и в присутствии катализатора, с целью получения топливного газа и H_2. Описана конструкция новой печи: имеет камеру прямоугольного сечения, в центральной части которой расположены в шахматном порядке 2 ряда вертикальных труб с катализатором, обогрев осуществляется горелками, расположенными на противоположных стенках печи, по их высоте и ширине. Показатели существующих и новой печи, соответственно: объем печи по наружному габариту 350 и 500 *м*³, диаметр труб 168 × 7 и 273 × 12 *мм*, поверхность нагрева труб 208 и 330 *м*³, теплонапряженность поверхности труб 25 000—30 000 и 38 000—42 000 *ккал/м*² · *час*, производительность по природному газу 1500—2000 и 5000—7000 *нм*³/*час*, полезный расход тепла (на эндотермику процесса) 24,8 и 39,8%. Дана также конструкция новой печи для конверсии газа под высоким давлением (10—15 *ати*): печь имеет цилиндрич. вертикальную камеру со сферич. днищем и потолком, рассчитанную на горение под давлением, трубы располагаются по цилиндрич. периферии камеры. А. Равикович

9M168. Платиновые катализаторы для реформинга бензина. Dumitrescu C. Catalizatori de platină pentru reformarea benzinei. «Petrol şi gaze», 1960, 11, № 9, 416—424 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Для получения высокооктановых бензинов каталитич. реформинга (октановое число 93, исследовательский метод) в нефтеперерабатывающей пром-сти применяют Pt-катализаторы, содержащие ~0,6% Pt, нанесенной на Al_2O_3 или алюмосиликаты. А. Некрасов

9M169. Превращения некоторых углеводородов при гидрогенизации в присутствии окисного алюмо-молибденового катализатора. Лозовой А. В., Цирлина Р. Н. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 1, 216—222

9M170. Пиролиз широкой фракции нефти из нефтеносных песков. Әлиjев Ч. Ә. Нефтели гумлардан термики үсулла алынмыш кениш нефт фраксиjасынын пиролизи. «Азәрб. нефт тәсәррүфаты. Азерб. нефт. х-во», 1960, № 8, 35—37 (азерб.; рез. русск.).—Рассматриваются результаты опытов по пиролизу широкой фракции нефти из нефтеносных песков Кирмаку, проводившихся при различных температурных режимах. Изучены газы пиролиза и пиролизаты. Последние исследовались на содержание ароматич. углеводородов C_8. А. Н.

9M171. Газификация нефтяного сырья на заводе фирмы British Petroleum Co. в Англии. Stott C. Gasification at the Isle of grain. «Gas. J.», 1960, 302, № 5050, 487, 489, 491. Discuss., 491, 493, 495—496; «Gas Times», 1960, 94, № 946, 40—41 (англ.).—Приведены общие сведения о новом з-де комбинированного типа, 1-я очередь которого (пущена в 1958 г.) включает установки по произ-ву газа из жидких нефтепродуктов по методу Сегаз, 2-я очередь (пускается в 1960 г.) включает установки (газогенераторы) по непрерывной газификации жидких нефтепродуктов на паро-кислородном дутье под давлением и 3-я очередь дублирует установки 2-й очереди. Общая суточная производительность з-да по газу ~2 млн. *м*³. Отмечается возможность эксплуатации з-да на различных видах исходного сырья, с получением городского газа стандартного качества. К. З.

9M172. Получение низкомолекулярных углеводородов для опытов по адсорбции. Fejes Pál, Kalló Dénés, Engelhardt József. Kis szénatomszámú szénhidrogének előállítása adszorpciós célokra. «Magyar kém. folyóirat», 1959, 65, № 4, 132—138 (венг.; рез. нем.).—Разработан метод лабор. получения достаточно чистых для каталитич. превращений и газовой хроматографии парафинов и олефинов. Бутанол или изобутанол разной степени чистоты дегитратировался в подробно описанном аппарате на катализаторе (КТ) Al_2O_3 с уд. поверхностью 290 *м*²/*г*, при объемной скорости 500 в час. В этих условиях из этанола при 350°, из *изо*-C_3H_8 при 320°, из *н*-C_4H_9OH, *изо*-C_4H_9OH при 350° и из *трет*-бутанола при 360, 350 и 310° соответственно получены олефины с 100% выходом, без заметного крекинга или изомеризации. Приведены результаты гидрирования *изо*-бутилена на Ni (носитель 61,5% SiO_2, или 9,8% Al_2O_3), показывающие, что Ni, в результате неизбежных побочных р-ций, не пригоден для получения чистых газов. При гидрировании бутиленов на КТ (%) Cu 96,8, Cr_2O_3 3,2, Ni 0,005 крекинг или изомеризация не наблюдаются. КТ недостаточно активен, и, с увеличением т-ры, конверсия понижается значительно раньше, чем это можно было ожидать по термодинамич. расчетам. Гидрирование олефинов проводили также на Pt, нанесенной на Al_2O_3 с 0,5 и с 2% Pt, при 65°, отношении H_2 : олефин-2 : 1 и объемной скорости 140—450; выход 100%. В некоторых случаях активность КТ довольно быстро падает, и бутилен необходимо предварительно пропустить через пропитанный Hg-ацетатом силикагель и активированный уголь. Активность КТ снижается даже при длительной эксплуатации относительно мало, а после часовой обработки H_2 при 300° она полностью восстанавливается. С. Розенфельд

9М173. **Производство этилена путем термического крекинга лигроина.** Накадзима Т. «Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan», 1960, 39, № 399, 502—507 (японск.; рез. англ.).—Изложены основные положения метода Стона и Уэбстера произ-ва этилена путем термич. крекинга лигроина, который осуществляется при 700—800° и ~20 *ати* давления. А. Некрасов

9М174. **Установка для каталитической газификации углеводородов системы ONIA-GEGI.** Bąkowski Konrad. Urządzenia do katalitycznego krakowania węglowodorów systemu ONIA-GEGI. «Gaz, woda i techn. sanit.», 1960, 34, № 5, 192—194 (польск.).—Описана установка каталитич. газификации углеводородного сырья системы ONIA-GEGI на з-де в г. Брно (Чехословакия). Свойства сырья: т. кип. 240—380°, d_{15}^{15} 0,95—0,97, коксуемость по Конрадсону 10,5%, содержание S 4%. Получаемый газ имеет теплотворную способность 4200 *ккал/нм*³ и содержит: (об.%) CO_2 8, C_nH_{2n} 4, O_2 0,2, CO 20,5, H_2 47, C_nH_{2n+2} 14,5, N_2 5,8, (*г/м*³) смолы 25, H_2S 5, органич. S 0,5, нафталина 4; бензола ~50. На произ-во 100 *м*³ газа расходуется 66,1 *кг* сырья. Я. Сатуновский

9М175. **Реконструкция вакуумной установки одесского нефтеперерабатывающего завода.** Луговской И. Г. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 11, 42—46.—После реконструкции вакуумной установки новая схема позволила увеличить производительность даже при переработке легких нефтей с большим содержанием бензиновых фракций, вырабатывать новые товарные продукты (автобензин и дизельное топливо прямой гонки), вовлекать в переработку крекинг-остаток с крекинг-установки без смешения его с нефтью для получения дизельного топлива улучшенного качества, а также вовлекать больше горячего крекинг-остатка в произ-во нефтебитума. Общая производительность крекинг-установки, считая на исходное сырье, увеличилась на 9,3%. Производительность вакуумной установки составила 108,9% по отношению к периоду до реконструкции, а отбор светлых продуктов увеличился почти в 10 раз (12,8% против 1,3% до реконструкции). И. Руденская

9М176. **Теоретический метод предварительной оценки распределения теплопередачи в нефтяной трубчатой печи.** Thorneycroft W. T., Thring M. W. A theoretical method for predicting heat transfer distribution in a petroleum heater. «Trans. Instn Chem. Engrs», 1960, 38, № 2, 63—70 (англ.).—Метод Хоттеля — Кохена по определению факторов взаимной конфигурации при излучении распространен на теплообмен излучением между «не черными» поверхностями в нефтяной трубчатой печи. Определены экспериментально и теоретически к.п.д., давшие приемлемое совпадение. Приведено сравнение теоретич. и эксперим. данных по теплоотдаче отдельным группам труб и показано распределение ее по стенам камеры на четырех гистограммах. Библ. 12 назв. Б. Мокршанский

9М177. **Сокращенный метод расчета фундаментов нефтезаводских колонн.** Kuong J. F. Short cuts to tower foundation design, «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 3, 202—204 (англ.)

9М178. **Очистка смазочных масел при помощи центрифуг.** Ambler Charles M. Centrifugal purification of lubricating oil. «Lubricat. Engng», 1961, 17, № 1, 34—39 (англ.).—Рассмотрены различные системы очистки работающих смазочных масел А. Р.

9М179. **Усовершенствование сернокислотной очистки смазочных масел на старых установках.** Грушко О. Л., Спектор Ш. Ш. «Азәрб. нефт тәсәррүфаты, Азерб. нефт. х-во», 1960, № 10, 36—38.—В описываемом усовершенствовании сернокислотной очистки автолов и дизельных масел, очищаемый дистиллят забирают насосом (НС) из сырьевого резервуара и прокачивают через теплообменник-холодильник на прием центробежного НС. Из емкости подают H_2SO_4 дозирующим НС на прием центробежного НС, где дистиллят масла контактируют с H_2SO_4 и выбрасывают в конич. часть мешалки. После обработки для осаждения гудрона жидким стеклом и спуска гудрона кислое масло передается на установку для контактирования с глиной. Опытными данными подтверждается, что при такой схеме очистки расход H_2SO_4 снижается на 15—20%. Приведена схема. А. Некрасов

9М180. **Нефтяные парафины.** Нэки Кадзуо. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1960, 15, № 5, 370—377 (японск.).—Обзор. Разновидности парафинов. Методы получения. Форма кристаллов, связь между кол-вом углеродных цепей и физ.-хим. свойствами. Применение парафинов. Библ. 32 назв. Ю. Жмакин

9М181. **Определение группового состава вазелинов.** Nyul Gyula, Juhos Albert. Vazelin csoportelemzési vizsgálatok. «Magyarás ványolaj-és földgáz kísérl. int. közl.», 1948—1959 (1960), 1, 168—177 (венг.; рез. русск., англ.).—Описан метод группового анализа вазелина, при котором из вазелина выделяют фракцию *н*-парафинов посредством образования комплексов с мочевиной. Остаток затем разделяют на фракцию *изо*-парафинов и масел. Определение процентного содержания указанных групп и некоторых физ. параметров дает возможность охарактеризовать вазелины. Описанный способ распространен на отдельные виды сырья, представляющие интерес для произ-ва вазелина, в первую очередь на фракции венгерской нефти. Объединением отдельных составляющих получены образцы «искусственных» вазелинов, изучение свойств которых дает возможность сделать выводы о влиянии отдельных составляющих групп на свойства вазелинов. Результаты опытов показали, что характерные свойства вазелинов обусловливаются в первую очередь содержанием *изо*-парафиновых составляющих. И. Руденская

9М182. **Тенденции в развитии технических условий на дорожные битумы.** Smith Vaughn. Watch these trends in asphalt specs, «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 6, 211—215 (англ.).—Кратко описаны существующие методы оценки консистенции, реологич. свойств, хим. активности, летучести и загрязненности дорожных битумов и рассмотрены возможные новые методы их оценки. Отмечено, что для применения дорожных битумов большое значение имеет характеристика полярности, однако метода определения этой характеристики до сих пор не разработано. И. Руденская

9М183. **Влияние условий окисления на качество битума.** Nyul Gyula, Zakar Pál, Mózes Gyula, Füredi Lívia. A fűvatás körülményeinek hatása a bitumen minőségére. «Magyar ásványolaj-és földgáz kísérl. int. közl.», 1948—1959 (1960), 1, 144—158 (венг.; рез. русск., англ.).—В окислительных кубах емк. 500 и 6200 *см*³ проводили опыты окисления сырья с целью выяснения влияния условий окисления на качество битумов. Опыты проводились с битумами из венгерских нефтей (месторождений Надьлендьель и Липше), а также из матценской и туймазинской нефтей. Окисление проводили при 250, 300, 350°. Для сырья, окисляемого при более высоких т-рах, содержание асфальтенов, а также т-ра размягчения повышаются быстрее, чем при окислении при более низких т-рах. Исследовали также кол-во отгоняемых масел и газа, образующихся в процессе окисления. Результаты исследований битумов, полученных на различных опытных установках, хорошо совпадают с таковыми для промышленных установок. И. Руденская

9М184. **Исследование битумов и дорожные битумы в ВНР.** Freund Michael, Zakar Paul. Die ungarische Bitumenforschung und das ungarische Straßenbaubitumen. «Strassen- und Tiefbau», 1960, 14, № 9, 725—726, 728—729 (нем.).—Дан обзор развития исследовательских работ в ВНР с момента начала использования сернистой, тяжелой асфальтовой нефти месторож-

дения Надьлендьель. Указано, что в результате работ венгерская нефтяная пром-сть в настоящее время выпускает дорожный битум всех марок, не уступающий по качеству лучшим мексиканским сортам. Приведены аналитич. данные по выпускаемым маркам остаточных битумов, а также характеристики надьленьдьельской нефти как сырья, особо пригодного для произ-ва жидких битумов. С. Розенфельд

9М185. **Роль наполнителя в смесях для асфальтовых покрытий.** Esih V. Uloga puniva u mješavinama asfaltnih pokrova. «Ceste i most.», 1960, 8, № 1—2, 29—32 (сербо-хорв.).—Отмечается, что при изготовлении асфальтового покрытия необходимо учитывать тонину помола и природу наполнителя. При применении наполнителя неподходящего характера или неподходящем его кол-ве может получиться нестабильное, коробящееся или даже разрушающееся покрытие. М. Павловский

9М186. **PVT-диаграммы метана в газообразном и жидком состоянии.** Matschke Donald E., Thodos George. The PVT behavior of methane in the gaseous and liquid states. «J. Petrol. Technol.», 1960, 12, № 10, 67—71 (англ.).—Обобщены материалы исследований различных авторов. Библ. 24 назв. К. З.

9М187. **Образование кристаллогидратов углеводородов при транспорте природного газа и способы борьбы с ним.** Seebaum Hermann. Über Kohlenwasserstoff-Hydrate beim Rohrtransport von Erdgas und Maßnahmen zur Vermeidung ihrer Bildung. «Gas- und Wasserfach», 1960, 101, № 39, 981—985 (нем.).—Обзорная статья. Библ. 20 назв. К. З.

9М188. **Определение летучести компонентов естественного нефтяного газа.** Тривус Н. А. «Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Елмлэр Акад. Докл. АН АзербССР», 1960, 16, № 8, 749—754 (рез. азерб.).—Для установления возможной точности, с которой возможно применять ур-ния ван-дер-Ваальса, Битти-Бриджемена, Уебба и Рубина и др. при выводе фазовых соотношений в газо-нефтяных системах, были проведены расчеты. Наилучшие результаты получаются при использовании метода комбинирования констант в ур-ниях Бенедикта, Уебба и Рубина. Применение ур-ния Бартлетта к естественным нефтяным газам с мольными объемами 0,065—0,150 *л/моль* исключено, так как приводит к очень большим ошибкам. Приведены таблицы давления, вычисленные по различным ур-ниям состояния газовых смесей. Приведена оценка погрешностей при определении летучести этана и пропана в их бинарных смесях и дано сравнение опытных значений f'_2/y с их значениями, определенными графически. Библ. 6 назв. А. Некрасов

9М189. **О стабильности йода в рассолах, насыщенных природным газом.** Kojima Kaoru. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 1, 96—99, A 4 (японск.; рез. англ.).—Определена скорость исчезновения свободного J из рассолов, насыщенных природным газом при различных конц-иях J и значениях pH. Через 20 час. 50 мин. в рассолах с pH 1,5; 2,13 и 3,60 остается, соответственно 0,905; 0,690 и 0,0 от первоначально содержавшегося J. При конц-ии $J = 1 \times 10^{-4}$ *моль/л* и значениях pH 1,3; 2,25 и 2,77 скорость исчезновения J равна, соответственно $2{,}3 \times 10^{-8}$; $6{,}8 \times 10^{-8}$ и $19{,}0 \times 10^{-8}$ *моль/л/мин.* При т-рах 10—27° энергия активации процесса 21,1 *ккал/моль.* Скорость исчезновения J в естественных рассолах значительно выше, чем в искусств., что связывается с наличием в них коллоидных частиц. А. Шахов

9М190. **Жидкофазная очистка газа от сероводорода.** Myhill A. R. Removing hydrogen sulphide by liquid purification. «Gas. J.», 1960, 301, № 5028, 68—70, 72 (англ.).—Описаны преимущества недостатки и области применения жидкофазных систем очистки газа с использованием карбонатов, соединений Zn и метанола. Описан также метод применения метиленового синего в р-ре анилина, красителя, дающего при восстановлении лейкосоединения. В процессе образования лейкосоединения происходит осаждение элементарной S, которая переходит в р-р анилина, откуда после кристаллизации и очистки выделяется в виде 99%-ного продукта. Процесс рекомендуется для низкого и высокого давлений. С. Гордон

9М191. **Окислительный крекинг пропана.** Michel J. Le craquage autothermique du propane en exploitation. «Rev. Inst. franç. pétrole», 1959, 14, № 6, 848—855 (франц.; рез. англ., исп.).—Изложены результаты заводских опытов по автотермич. крекингу C_3H_8 в газогенераторах, сконструированных для произ-ва газа из нефтяного сырья, после их переоборудования и усовершенствования (предварительный подогрев воздуха, инжектирование в реакционную камеру водяного пара, заполнение зоны р-ции Ni-катализатором на носителе и т. д.). Среднемесячный состав газа (в %) при соотношении воздух : C_3H_8, равном 6, пар : C_3H_8, равном 1—2, и т-ре в реакторе 750—800° : 5,3 CO_2; 0,1 O_2; 16,1 CO; 35,7 H_2; 2,3 CH_4; 40,5% N_2. Такие генераторы мощностью 500 *м³/час* просты в эксплуатации, закоксовывания катализатора почти не наблюдалось, поэтому не было необходимости в его регенерации. С. Розенфельд

9М192. **Предупредительный ремонт на газо-бензиновом заводе.** Shannon John E. A preventive maintenance plan for gas-products plant and related operations. «Oil Canada», 1960, 12, № 48, 32—34, 36—38 (англ.).—Описание программы планово-предупредительного ремонта, проводимого в течение последних лет на з-де, перерабатывающем нефтяной газ. З-д работает непрерывно в течение года. С. Розеноер

9М193. **Природный газ в городском газоснабжении. I. Общие соображения об основах взаимозаменяемости при добавках посторонних газов.** Schuster F. Erdgas in der öffentlichen Gasversorgung. I. Allgemeines zur Verbundwirtschaft-Austauschbarkeitsgrundlagen nach Weaver bei Fremdgas-Zugabe. «Gaswärme», 1960, 9, № 7, 215—225 (нем.).—Рассматриваются возможные пути применения природного газа в городском газоснабжении с учетом сохранения постоянства значения теплотворности, стабильности пламени и состава продуктов сгорания. Обсуждается также значение величин уд. веса, скорости распространения пламени и т-ры пламени. Для определения возможности взаимозаменяемости с городским газом избран метод Уивера, оперирующий показателями теплотворности, расхода первичного воздуха, стабильности пламени, а также образования CO и сажи. С. Гордон

9М194. **К вопросу взаимозаменяемости горючих газов.** Hypr I., Příhoda S. K otázce záměnnosti plynů. «Paliva», 1960, 40, № 10, 299—302 (чешск.; рез. русск., нем.).—Сообщаются результаты опытов по сжиганию в бытовых приборах чехословацкого произ-ва горючих газов 180 составов под давл. 35, 60 и 90 *мм* вод. ст. По материалам опытов построена обобщающая диаграмма, позволяющая определить границы взаимозаменяемости примененных газовых смесей; по оси ординат этой диаграммы отложены числа Воббе, по оси абсцисс — параметры Дельбурга. Показана также возможность приближенной оценки скорости горения газовой смеси по ее плотности. К. З.

9М195. **Производство ацетилена методом окислительного пиролиза.** Howard Walter B. Acetylene production in flames. «Preprints. Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc.», 1959, 4, № 4, C5 — C15 (англ.).—Рассматриваются термодинамика и кинетика важнейших методов произ-ва ацетилена окислением углеводородов и технологич. основы: 1) метода неполного окисления и 2) двухступенчатого высокотемпературного окислительного пиролиза. Приведены принципиальные схемы процесса и отдельных агрегатов. Все действующие по

1-му методу з-ды используют как сырье метан; при этом конц-ия ацетилена в получаемом газе составляет ~8%. Для 2-го метода сырьем могут служить любые углеводороды (метан, бутан, легкие лигроины). При сырье выше метана конц-ия ацетилена 13,6%, отношение ацетилен : этилен в газе крекинга, варьирует от 1 до 7 : 3 и 3 : 7. А. Некрасов

9M196. **Технологические проблемы получения ацетилена при неполном горении метана.** Ласло А., Немет А. «Газ. пром-сть», 1960, № 11, 39—43.—При получении ацетилена из метана важнейшим вспомогательным приемом для осуществления неполного сгорания метана является охлаждение пламени впрыском распыляемой воды. Эффективное время р-ции должно составлять 0,01 сек. В лабор. условиях изучались некоторые спец. вопросы, связанные с упомянутым процессом. В лабор. реакторе метан после полного смешения с кислородом проходит через систему труб (сопел) с линейной скоростью, в 40—50 раз превышающей скорость сгорания, что обеспечивает стабильность пламени в камере сгорания и препятствует возникновению обратного воспламенения смеси. Средний состав сухих газов неполного сгорания (в %): C_2H_2 6,8; CH_4 3,5; C_2H_4 0,3; H_2 54—56; CO_2 3,8; CO 25—27; кислород 0,2—0,4. Постоянное соотношение между метаном и кислородом и сохранение его максим. значения достигается с помощью автоматич. регулятора «Аскания». Приведены схемы включения регулятора и его работы с дополнительным анализатором кислорода. Вся схема произ-ва автоматизирована. А. Некрасов

9M197. **Экспериментальные исследования коэффициента вытеснения воды газом в связи с подземным хранением газа в водоносных структурах.** Хейн А. Л., Бузинов С. Н., Алтухов П. Я. «Газ пром-сть,», 1960, № 11, 27—32.—Экспериментально установлена зависимость коэф. вытеснения воды газом $\sigma_{ср}$ от скорости движения границы зоны газо-водяной смеси. С увеличением этих параметров $\sigma_{ср}$ резко уменьшается. Практически $\sigma_{ср}$ мало зависит от коэф. расширения газа, увеличивается с увеличением угла падения пласта при движении границ зоны газо-водяной смеси сверху вниз и уменьшается при противоположном направлении движения. А. Некрасов

9M198. **Танкер «Methane Pioneer» для трансатлантической перевозки сжиженного газа.** Clark L. J. Close-up of the Methane Pioneer. «Gas. J.», 1960, 303, № 5060, 262—263 (англ.).—Приведено описание опробованного в Атлантике танкера для транспортировки сжиженного природного газа, созданного на основе реконструированного стандартного грузового судна. Л. Свирида

9M199. **Беспламенное сжигание газа в трубчатых печах нефтеперерабатывающих заводов.** Шевцов И. С., Сафаралиев Д. К., Штейншнайдер Г. М., Алиева М. А. Азэрб. нефт. тэсэррүфаты, Азерб. нефт. х-во», 1960, № 9, 35—38.—Исследование метода беспламенного сжигания газа, проведенное на опытной трубчатой печи, тепловой мощности 1,2 млн. *ккал/час*, показало возможность повышения к.п.д. печи до 76,1—77,9% в результате полноты сгорания газа при незначительном избытке воздуха и высокой прямой отдаче тепла поверхности радиантных труб. Метод беспламенного сжигания осуществим при сравнительно небольших затратах и дает возможность быстрого перевода трубчатых печей на жидкое топливо. А. Некрасов

9M200. **Получение автомобильного бензина.** Зеленин Н. И., Татаркина Г. В., Широкова Н. Е., Немировский А. Н., Феофилов Е. Е., Ольшевская К. Я. В сб. «Химия и технол. горючих сланцев и продуктов их переработки». Вып. 8. Л., Гостоптехиздат, 1960, 75—83.—Итоги работ по каталитич. стабилизации сланцевых автобензинов на укрупненной лабор. установке с производительностью 10 *л/час* сырья. В качестве катализаторов применяли: асканит, гумбрин, промышленные алюмосиликатные катализаторы и др. Опыты проводили при 150, 200 и 250° при объемной скорости 1 с продолжительностью цикла 2 часа. Сырьем служила смесь генераторной и туннельной сланцевой смолы фракций, выкипающих до 225° и газового бензина. Показано, что каталитич. стабилизация дает возможность получить качеств. бензин с выходом 80% на сырье при сравнительно невысоком образовании полимеров. Содержание S превышает нормы, поэтому необходим 2-й цикл очистки. Метод проверен в опытно-промышленном масштабе. А. Некрасов

9M201. **Дизельные топлива из фракций каменноугольной смолы полукоксования.—.** Diesel oils from lowtemperature tar oil fractions. «Res. and Ind.», 1960, 5, № 8, 229—236 (англ.).—Описаны лабор. опыты по гидрированию фракций низкотемпературной смолы, полученной из угля Ранигани (Индия) с высокой влажностью. При периодич. гидрировании в автоклаве получены дизельные топлива удовлетворительного качества в следующих случаях: 1) при гидрировании фракции 250—300° [d_{16}^{16} 0,934, анилиновая точка (АТ) 26,8°, содержание углеводородов насыщ. (I) 12%, ненасыщ. (II) 3%, ароматич. (III) 84%] на 10% Ni-Al_2O_3-катализатора, при 400°, давлении H_2 253 *ат* и продолжительности 5 час., получено 57% гидрированной фракции 200—350° со свойствами: d_{16}^{16} 0,845, АТ 56,6°, I 72%, II 2%, III 26%; 2) при гидрировании фракции 200—250° (d_{16}^{16} 0,875, АТ 25,6%, I 11%, II 17,5%, III 71,5%) и фракции 250—300° (обе фракции были промыты 20%-ным р-ром NaOH и 10%-ным р-ром H_2SO_4), на 4% катализатора 112 (сульфид металла VI группы), при 400°, давлении H_2 100 *ат* и продолжительности 3 часа, получены гидрированные фракции соответственно с выходом 48 и 73% и свойствами: d_{16}^{16} 0,84 и 0,87, АТ 54 и 54,6°, I 82 и 74%, II 2 и 2%, III 16 и 24%. Непрерывное гидрирование фракции 200—350° (промытой р-рами NaOH и H_2SO_4) на катализаторе 112 и Co-Mo-Cr-катализаторе при давл. 50 *ат* и оптимальных т-рах, соответственно 400 и 500° дало гидрированные фракции 200—350° более низкого качества, чем в периодич. опытах при более высоком давлении, но которые предлагается улучшать путем селективной экстракции. А. Равикович

9M202. **О стоимости добавок к бензинам.** Nelson W. L. Cost of gasoline additives is significant. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 41, 248 (англ.).—Библ. 5 назв.

9M203. **Полимеризация твердых ракетных топлив.** Groetzinger W. H., III. Polymerization of solid propellants. «ARS Journal», 1960, 30, № 5, 498—499 (англ.).—В результате изучения степени полимеризации при нагреве в течение от 2 до 20 час. твердого ракетного топлива (ТРТ), имеющего цилиндрич. форму с внутренним диам. 17,5 *см* и внешним 45 *см*, показано, что распределение полимеризующихся мономеров внутри ТРТ происходит в зависимости от времени нагрева и распределения т-р внутри ТРТ. При нагреве ТРТ с поверхности бо́льшей полимеризации подвергаются мономеры поверхностных слоев, при охлаждении поверхности — полимеризация более интенсивно развивается во внутренних слоях. В последнем случае максим. полимеризация происходит на расстоянии 2,5—5,0 *см* и более от поверхности ТРТ. Величина полимеризации мономеров ТРТ возрастает при повышении чувствительности ТРТ к нагреву и при увеличении отношения теплоты полимеризации к уд. теплоемкости ТРТ. Неравномерность полимеризации мономеров внутри ТРТ оказывает отрицательное влияние на его свойства и должна учитываться в процессе произ-ва ТРТ. В. Зрелов

9M204. **Цезий — топливо для ионных ракет.** Greenwood Robert. Availability of cesium for ion rockets. «Mining Engng», 1960, 12, № 5, 482—483

(англ.).—Наиболее перспективным топливом для ионных ракет является цезий (Cs), обладающий среди щел. металлов наибольшим ат. в. 132,9, наименьшей т. кип. 670°, низким потенциалом ионизации 3893*b* и позволяющий получить наивысший теоретич. уд. импульс 20 000 сек. При современном произв-ве стоимость Cs велика, он используется в пром-сти США в небольших кол-вах. На основании обзора геологич. данных показано, что Cs в виде Cs_2O в наибольшем кол-ве до 23,5—32% содержится в минерале полусите $Cs_5Na_2Al_{17}O_{48} \cdot 3H_2O$, который сопутствует перматитам, а также в отложениях океана в кол-ве 0,0005—0,0007% также в виде Cs_2O. В промышленных условиях Cs в кол-ве 5—50 *т* в год получается осаждением при обработке минер. сырья $K_4Fe(CN)_6$ до кислой р-ции с последующей нейтр. до pH 9,5 и добавкой $NiSO_4$. Наиболее перспективным минер. сырьем для получения Cs в качестве топлива для ионных ракет в США является слюда в районах залежей перматита. В. Зрелов

9M205. Ракетные топлива. Часть II. Твердые топлива. Parker W. G. Rocket propellents. Part II. Solid propellents. «Research», 1960, 13, № 2, 60—65 (англ.).—На основании обзора свойств твердых ракетных топлив (ТРТ) показано, что в Англии в настоящее время получили распространение ТРТ колл. типа, состоящие из 41% нитроглицерина, 50% нитроцеллюлозы и 9% карбамида (диэтилдифенилмочевина), и ТРТ, состоящие из смеси неорганич. окислителя типа перхлората или нитрата аммония и горючего компонента типа полисульфидов, полифенилхлоридов, полистиролов, синтетич. каучуков, асфальтов или полиизобутиленов. Для улучшения эксплуатационных свойств ТРТ колл. типа к ним добавляют присадки: уголь, неорганич. соли, триацетин и различные эфирфталаты. Выбор для этой группы ТРТ в качестве окислителя перхлората и нитрата аммония в связи с тем, что они при сгорании не образуют твердых продуктов, как это имеет место при использовании окислителей на основе Zi, Na и Ca. Сравнение перхлората и нитрата аммония показало, что перхлорат содержит больше кислорода, обеспечивает бо́льшую скорость сгорания, однако при разложении образует нежелательную HCl. Для стабилизации сгорания ТРТ на основе перхлората аммония и полиизобутилена в них добавляют в качестве присадки аммоний пикрат. ТРТ используется для американских управляемых снарядов «Сержант», и «Полярис», для английской ракеты «Скайланр». Измерение тяги этой ракеты показало, что в первые 30 сек. тяга составляет 4530—5440 *кг*, а затем резко падает. Уд. импульс современных ТРТ достигает до 240 сек. Для повышения энергетич. характеристик ТРТ предполагается использование легких металлов и их гидридов, однако в этом случае приходится сталкиваться с низкой термостабильностью и повышенной взрывоопасностью. Часть I см. РЖХим, 1961, 2M240. В. Зрелов

9M206. Термостабильность твердых ракетных топлив. Часть I. Visnov M. The useful life of solid propellants at very high temperatures. Part 1. «ARS Journal», 1959, 29, № 7, 500—505 (англ.).—См. РЖХим, 1959, № 8, 28965.

9M207. Оценка коэффициентов объемного тепловыделения при сгорании ракетных топлив. Bittker David A., Brokaw Richard S. Estimate or chemical space heating rates in gas-phase combustion with application to rocket propellants. «ARS Journal», 1960, 30, № 2, 179—185 (англ.).—На основании сравнения полученных с помощью термодинамич. расчетов максим. коэф. объемного тепловыделения ($q_{макс.}$) для горения ракетных топлив (РТ) $C_8H_{18} + O_2$, $NH_3 + O_2$, $H_2 + O_2$, $H_2 + F_2$, а также C_8H_{18} + воздух установлено, что наибольшим $q_{макс.}$ при давл. 1 и 15 *ат* обладает РТ $H_2 + F_2$, затем следуют: $H_2 + O_2$, $C_8H_{18} + O_2$, $NH_3 + O_2$ и C_8H_{18} + воздух. $H_2 + O_2$ и $C_8H_{18} + O_2$ при обоих давлениях имеют практически одинаковый $q_{макс.}$. При давл. 1 *ат* $q_{макс.}$ для $C_8H_{18} + O_2$ составляет $4 \cdot 10^{10}$ *ккал/м³·час*, что значительно больше $q_{макс.}$ для C_8H_{18} + воздух $9 \cdot 10^7$ *ккал/м³·час*. При давл. 15 *ат* эта разница становится еще больше. Сравнение расчетных величин $q_{макс.}$ с данными, полученными на эксперим. ракетном двигателе НАSА, при сжигании *н*-гептан + жидкий O_2, жидкий NH_3 + жидкий O_2, газообразный H_2 + жидкий O_2 и газообразный H_2 + жидкий F_2 при давлении в камере сгорания 10, 9—25,2 *ат* показало, что $q_{макс.}$ на двигателе составляет $3,5 - 8,1 \cdot 10^7$ *ккал/м³·час*, что значительно ниже расчетных величин, которые достигают до $1,5 \cdot 10^{11}$ — $6,5 \cdot 10^{16}$ *ккал/м³·час*. См. также РЖХим, 1960, № 9, 36355. В. Зрелов

9M208. Проблемы, связанные с загрязнением топлива для реактивных двигателей водой. Schab Henry W. Problems associated with water contaminated jet fuels. «J. Amer. Soc. Naval Engrs», 1960, 72, № 1, 41—59 (англ.).—Рассматриваются методы предупреждения закупорки фильтров при замерзании воды, присутствующей в топливе; 1) введение в топливо различных добавок (спирты), препятствующих образованию кристаллов льда; 2) установка теплообменников на системах питания, а также методы удаления воды из топлива: 1) вымораживанием; 2) откачкой в вакууме, 3) поглотителями ($CaCl_2$ и т. п.); 4) продувкой сухого воздуха. Указаны способы определения и измерения кол-в воды, находящейся в топливе. Г. Морошкин

9M209. Проверка счетчиков во время смешения. Ranney R. P., Hervey G. H. Prove meters any time during blending. «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 6, 245—248 (англ.).—Описание разработанного способа проверки объемных счетчиков с принудительным наполнением в системе смешения топлива для реактивных двигателей. Оператор производит проверку без приостановки смешения и без удаления из системы скребков, с последовательным отключением счетчиков отдельных компонентов и использованием для проверки, жидкостей, проходящих через систему. Важная особенность принятой системы — защита счетчиков высококачественными фильтрами: в линии легких компонентов — двойными, корзиночными, сетчатыми (200 меш); в линии тяжелых компонентов — фильтром из пористой бронзы и параллельным корзиночным, сетчатым (100 меш). А. Шахов

9M210. Получение сланцевого дизельного топлива. Гуревич Б. Е., Немировский А. Н., Ефимов В. А., Шмагин Я. Г. В сб. «Химия и технол. горючих сланцев и продуктов их переработки». Вып. 8. Л., Гостоптехиздат, 1960, 84—101.—Проведена работа по сольвентному разделению дизельной фракции смолы полукоксования прибалтийских сланцев при помощи метанола. В одном из опытов очистке подвергалась дизельная фракция с d_{20} 0,912, началом кипения 170° и концом кипения 334°, содержанием фенолов 17,8% и т. всп. 51°. Выделенное из рафината дизельное топливо имело d_{20} 0,8584, т. всп. 73°, начало кипения 170° и конец кипения 321°, содержало непредельных вес. 48%, ароматич. (в сумме S-соединениями) 19,2 об.%, парафинов (в сумме с нафтенами) 20,4 об.% и S 1,06%. Моторные испытания показали возможность использования полученных рафинированных метанолом топлив на траспортных дизелях. А. Некрасов

9M211. Получение синтетического жидкого топлива из угля на опытной установке. Mitra K. P., Davies G. S., Ghosh C., Sarkar S. N., Mukherjee S. G., Roy A. N. Pilot plant developmenst. Production of synthetic liquid fuel from coal. «Res. and Ind.», 1960, 5, № 6, 160—168 (англ.).—Отмечая, что потребление нефтепродуктов в Индии возросло с 2 млн. *т* в 1947 г. до 6 млн. *т* в 1959 г., причем к 1967 г. потребуется ~14 млн. *т* сырой нефти, авторы обращают внимание

на возможность получения синтетич. топлив из низкосортных углей, запасы которых имеются в стране. Первая опытная установка, на которой осуществлен этот процесс, мощностью 380 *л* в сутки включает газификацию угля или кокса с целью получения водяного газа ($CO + H_2$), очистку сырого водяного газа, проведение синтеза в трубчатом реакторе, выделение продуктов синтеза и их очистку. Процесс ведется на гранулированном Fe-катализаторе состава (вес. ч.): 100 Fe, 10 Cu, 6 MgO, 4 CaO, 3 K_2O, 50 кизельгура. Приводятся результаты работы установки. И. Рожков

9M212. Увеличение выхода нефтепродуктов обработкой водородом. Olson H. N., Schneider P. E. Hydrogen hikes yield values. «Internat. Oilman», 1960, 14, № 4, 122 (англ.).—Суммарное потребление в США синтез-газа и H_2 для целей восстановления и в хим. синтезах непрерывно растет и будет увеличено в течение ближайших 5 лет до 28—35 млрд. *м³/год*. В нефтеперерабатывающей пром-сти потребление H_2 должно вырасти к 1965 г. до 9,8 млрд. *м³*. Часть H_2 поступает с установок реформинга, однако необходимо дополнительно производить 2,8—4,2 млрд. *м³* в год H_2. Удовлетворить потребность в H_2 и синтез-газе может развитие процессов Texaco — некаталитич. пламенной р-ции смесей жидких или газообразных углеводородов (природный газ, бутановые дистилляты, сырая нефть, тяжелые нефтяные остатки) и кислорода под давл. 28—35 *атм*. А. Шахов

9M213. Горение бензино-воздушных смесей в турбулентном потоке. Козаченко Л. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 1, 45—52.—Изучалось горение бензино-воздушных смесей в турбулентном потоке, с оценкой турбулентности, генерированной пламенем при помощи оптич. горелки, фотографируя зону горения по методу Теплера. Опыты проводили при $\alpha = 0{,}8$, скорости потока на выходе из горелки $V = 22—76$ *м/сек*, т-ре бензино-воздушной смеси $440 + 470°$ K и степени турбулентности потока $\varepsilon = 1{,}7 + 15{,}0\%$. Снимки прямого фотографирования производились при постоянной т-ре, *V*, равной 33 *м/сек*, и переменной степени турбулентности (СТ). Результаты серии опытов, проведенных при постоянной СТ и примерно постоянных т-ре и α, хорошо описываются зависимостью $U_T = KV^{0,6}$. K является функцией СТ. С увеличением СТ повышается и U_T. При учете суммарной турбулентности изотермич. набегающего потока, генерированной пламенем, опытные данные довольно близки к теоретическим. Прямая зависимость турбулентности, генерированной пламенем, от нормальной скорости горения увеличивает значение последней в переносе пламени в турбулентном потоке. Турбулентная скорость распространения пламени определяется максим. скоростью очагов пламени относительно горючей смеси. Библ. 13 назв. Б. Энглин

9M214. Образование полициклических ароматических углеводородов при горении в нормальном и обращеном диффузионном пламени. Lindsey A. J. The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon deposits from normal and reversed diffusion flames. «Combustion and Flame», 1960, 4, № 3, 261—264 (англ.).—Проводился анализ полициклич. углеводородов и углистых отложений, образующихся в нормальном и обращенном диффузионном пламени (нормальное диффузионное пламя, горящее при низких давлениях, обращенное пламя — пламя смеси воздуха и топочного газа) при сжигании чистых газообразных и жидких углеводородов, используемых в качестве топлив. Многие из идентифицированных соединений ранее не обнаруживались в продуктах частичного сгорания. Показано, что они всегда присутствуют в продуктах сгорания независимо от характера топлива и, по-видимому, возникают из простейших радикалов CH. Описана методика эксперимента и конструкция горелки для создания обращенного пламени. В углистых отложениях идентифицированы: аценафтилен, флуорен, флуорантен, 1,2-бензантрацен, 1,2-бензпирен, 3,4-бензпирен, антантрен, коронен. Кол-во их колеблется в зависимости от природы сжигаемого углеводорода. Библ. 18 назв. А. Некрасов

9M215. Каталитическое окисление углеводородов. Stein K. C., Feenan J. J., Thompson G. P., Shultz J. F., Hofer L. J. E., Anderson R. B. Catalytic oxidation of hydrocarbons. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 8, 671—674 (англ.).—Описаны опыты по подбору катализатора для глушителя автомобилей с целью окисления углеводородов, выделяющихся с выхлопными газами. В опытах применяли цилиндрич. реактор диам. 1,1 *см* из плавленого кварца, содержащий слой из 5 *мл* катализатора, сверху и снизу которого находилось по слою измельченного кварца объемом 3 *мл*, реактор нагревали электрич. обмоткой (в пределах 100—600°). Через реактор сверху вниз пропускали ток O_2 со скоростью 40 *мл/мин*, и в струю на входе в реактор периодически впрыскивали образцы углеводорода (по 0,005 *мл*). Состав газов, выходящих из реактора, определялся газовым хроматографич. анализом. Была исследована окисляемость $н\text{-}C_5H_{12}$, 2-метилбутана, 2-пентена, 1-пентена, $н\text{-}C_6H_{14}$, циклогексана, 2,3-диметилбутана и бензола на катализаторах: Cr_2O_3, $\alpha\text{-}Fe_2O_3$, NiO, CuO, Co_3O_4, $Mn_2O_3 + Mn_3O_4$, ZnO, Pb_3O_4, MgO, ThO_2, CeO_2, Ag_2O, V_2O_5, TiO_2, ZrO_2, WO_3, $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и SiO_2. Наиболее активным катализатором окисления для всех исследованных углеводородов оказался Co_3O_4, на котором окисление углеводородов происходило при $\sim 200°$, хорошей, но несколько меньшей активностью обладали NiO, $Mn_2O_3 + Mn_3O_4$, Cr_2O_3 и $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ (окисление при $\sim 300°$), остальные катализаторы были менее активны. А. Равикович

9M216. О важности октановых чисел сжиженных нефтяных газов при применении их на двигателях. Armor W. G., Ingerson H. D. Importance of LPG octane numbers. U. S. work with LPG bus and lorry engines. «Petroleum», 1959, 22, № 12, 434—435 (англ.).—Приводятся значения октановых чисел (ОЧ) компонентов сжиженных газов (от этана до изопентана) по исследовательскому и моторному методам, а также ОЧ смесей этих компонентов. ОЧ смеси = (% $A \times ОЧ_a$ + + % $B \times ОЧ_b$)/100, где *A* и *B* содержание компонентов в сжиженном газе в об. %, $ОЧ_a$ и $ОЧ_b$ — октановые числа компонентов *A* и *B*. Показано, что если не поддерживать т-ру топливо-воздушной смеси в карбюраторе в необходимых пределах, то бездетонационная работа двигателей, эксплуатируемых в тяжелых условиях, не может быть достигнута даже на чистом пропане (ОЧ по исследовательскому методу 97,1). Для работы на сжиженном газе требуются спец. сконструированные двигатели, имеющие механич. ОЧ, подобранное для этого топлива. И. Рожков

9M217. Влияние состава генераторного газа на процесс горения в поршневой камере. Черномордик Б. М., Добриков К. Ф. «Тр. Всес. н.-и. ин-та ж.-д. трансп.», 1960, вып. 187, 139—153.—На конвертированной одноцилиндровой установке ИТ9-2 исследовано влияние: 1) водородной составляющей генераторного газа (ГГ) на параметры предельных режимов работы двигателя, соответствующих началу детонационного сгорания; 2) состава газа на основные параметры рабочего процесса; 3) степени сжатия (ε) на форсировку газового двигателя. Получены характеристики рабочего процесса двигателя в зависимости от коэф. избытка воздуха (α), угла опережения зажигания (φ_0) и ε для различных составов ГГ. Показано, что предельное содержание H_2 в ГГ, обеспечивающее нормальную работу двигателя, зависит от параметров рабочего процесса. H_2, входящий в состав ГГ, интенсифицирует рабочий процесс во всех фазах, уменьшая индукционный период, увеличивая скорость распространения пламени и повышая соответственно скорость тепловыделения,

скорость нарастания давления и другие динамич. факторы. Значительно расширяя концентрационные пределы H_2, делает сгорание в двигателе более стабильным. При $\alpha = 1,6—2,4$ возможна нормальная работа двигателя с высокой ε на водородо-воздушных смесях. Максимум зависимости индикаторного к.п.д. от α располагается в области более бедных смесей, чем это имеет место для карбюраторных двигателей. Сопоставление основных показателей двигателя, полученных в широком диапазоне α, ε и других параметров, показывает, что форсировка газовых двигателей может быть значительно повышена. Динамич. показатели остаются в пределах норм, принятых в современном моторостроении. Б. Энглин

9М218. **Стабильность жидких топлив.** Tourbier Peter. Eldningsoljors stabilitet. «Svensk kem. tidskr.», 1960, 72, № 8, 516—526 (шведск.; рез. англ.).—Рассматривается стабильность котельных топлив с точки зрения шламмообразования, обусловленного недостаточной пептизацией асфальтенов. Обсуждается значение некоторых физ. факторов, влияющих на указанный процесс. Описан лабор. метод определения стабильности топлив. С. Гордон

9М219. **Испытательная станция для счетчиков нефтяных жидкостей в физико-техническом институте ФРГ.** Bluschke Heinz. Der Prüfstand fur Mineralölzähler der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. «Erdöl und Kohle», 1960, 13, № 10, 761—763 (нем.).—Описание установки (со схемой), построенной для градуировки и контроля счетчиков, применяемых при промышленных и торговых операциях с маловязкими нефтяными продуктами (на топочных устройствах, бензиновых колонках и т. д.). Приведена схема основных узлов, емкостей, насосов, коммуникаций и стендов для счетчиков. На стенде для бензиновых колонн предусмотрена возможность проверки 3 различными по вязкости жидкостями. Имеется также холодильная камера, где небольшие счетчики могут быть проградуированы для т-р до —30°. С. Розенфельд

9М220. **Разработка масла с присадками для двухтактных двигателей.** Teubel Johannes, Drescher Kurt. Über die Entwicklung eines legierten Zweitaktöles. «Freiberger Forschungsh.», 1960, A, № 164, 209—212 (нем.).—Для двухтактных двигателей типа П-50 малолитражных автомобилей «Трабант» на гидрогенизационном з-де «Цайтц» (ГДР) разработано моторное масло (ММ) с присадками под торговым названием «Hyzet». В качестве присадок применяют смесь метилового эфира насыщ. жирных C_{10}–C_{16}-кислот и триэтаноламина. Для получения ММ смесь минер. масла с вязкостью 15° E при 50° и 3% (на смесь с минер. маслом) обеих присадок разбавляют бензиновой фракцией до вязкости 3° E при 50° (ММ содержит ~25% бензиновой фракции). Благодаря хорошей смазочной способности ММ можно добавлять к топливу в соотношении 1 : 50 против 1 : 25 для масла без присадок. На стендовых испытаниях двигатели, работавшие на ММ, после 100 час. работы были в чистом состоянии и имели очень низкий износ, тогда как на масле без присадок через 20—30 час. работы происходил задир поршней вследствие их коксования. В эксплуатации двигатели, работавшие на ММ, после 100 000 *км* пробега находились в чистом состоянии и имели значительно более низкий износ, чем при применении масла без присадок. А. Равикович

9М221. **Методика оценки противоизносных свойств дизельных масел при помощи радиоактивных изотопов.** Шадикян В. С., Торопчинов А. Н. «Вестн. Всес. н.-и. ин-та ж.-д. трансп.», 1960, № 6, 13—17.—Разработан метод оценки противоизносных свойств масел на машине трения типа МИ, основной узел которой представляет собой вращающуюся стальную цапфу и неподвижный подшипник из баббита, радиоактивированный Sn^{113} или Sn^{123}. При помощи электронагревательных элементов т-ру подшипника поддерживают 100° и т-ру масла 50°. Обычная нагрузка на подшипник 140 *кГ/см²*. Масло с продуктами износа подшипника непрерывно циркулирует в замкнутой системе маслопровода, расположенного вокруг сцинтилляционного счетчика. Износ (в виде кривых износ —время при общей продолжительности испытания 72 часа) оценивался по кол-ву изношенного металла в масле плюс кол-во металла, перенесенного с подшипника на цапфу. Были испытаны масла разной вязкости и разного состава. При испытании смесей масел МК-22 и СУ разной вязкости масло с вязкостью 10,3 *сст* (при 100°) вызывало в 3—4 раза больший износ, чем масла с вязкостями 12 и 14 *сст*, давших близкие значения износа. Масло из сернистых (восточных) нефтей Д-11 (без присадки) дало в 3 раза больший износ, чем масло ДСп11, содержащее присадку Циатим-339п. Показано, что снижения износа при применении регенерированных масел можно достигнуть добавлением к ним присадки Циатим-339п. Смесь 20% топлива и 80% масла Д-11 по сравнению с маслом Д-11 дала износ на 10—12% больший. Добавка 0,05% пыли к маслу значительно повысила износ. С увеличением нагрузки на подшипник с 120 до 200 *кГ/см²* износ увеличивался на 70—80%, а с повышением т-ры от 60 до 90° — примерно вдвое. А. Равикович

9М222. **О лакообразующей способности масел в паровой фазе.** Беренсон С. П. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 10, 38—41.—Для определения лакообразующей способности масла в паровой фазе плоскодонную стеклянную кювету, содержащую слой масла до 2 *мм* толщиной, устанавливают в вертикальную электропечь, нагретую до заданной т-ры. Спец. приспособлением испаряющиеся пары масла задерживаются в кювете, но при этом кювета не герметизируется. После нагревания 20 мин. определяют вес лаковой пленки на стенках кюветы. Найдено, что лакообразующая способность зависит от т-ры определения, хим. и фракционного состава масла и присутствия присадок и углеродистых в-в (сажа). Для следующих масел были определены % лака при 200 и 250°, соответственно: МК-22, 0,71 и 3,53; МС-20, следы и 2,67; МВП, 2,25 и 2,48; вазелиновое, 2,95 и 3,7; МК-22 + 3% присадки МДС-1, следы и 1,7; МК-22 + 3% присадки ЗИТ-2, следы и 3,32; МК-22 + 3% присадки Азнии-Циатим-1, 0,48, и 2,35; МК-22 + 0,002% метилполисилоксана (мол. в. 20 000), 0 и 1,1. Для тех же масел приведены также % лака при 300°. Отмечается, что добавление 0,002% метилполисилоксана к маслу также уменьшило пригорание поршневых колец в 3 раза при испытании масла на авиационном двигателе. А. Равикович

9М223. **Фильтруемость как показатель моторных свойств масел.** Резников В. Д., Белянчиков Г. П. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 10, 41—44.—При стендовых испытаниях моторного масла, содержащего различные проценты присадки Циатим-339, на дизеле Д-35 с фильтрами тонкой очистки АСФО-1 и при применении топлива, содержащего ~1% S, определяли степень фильтруемости (СФ) масла как отношение $100F : (F + G)$, где F — кол-во маслонерастворимого осадка на фильтре АСФО-1 за время испытания, G — кол-во маслонерастворимого осадка в отработанном масле. Приведены графики, показывающие, что с повышением конц-ии присадки от 0 до 10% СФ постепенно уменьшается от ~75 до 20, одновременно постепенно уменьшается кол-во отложений на поршневых кольцах и в канавках поршней (с ~8 до ~2 *г*) и постепенно повышается прирост коксуемости отработанного масла и содержание в нем присадки. Из результатов ряда испытаний установлено, что (в примененных условиях испытаний) масла с присадками для тяжелых условий работы дают СФ ⩽30, масла повышенного качества — СФ 30—50 и масла с

неудовлетворительными моторными свойствами — СФ $\geqslant 70$. Сделан вывод, что СФ комплексно характеризует диспергирующую способность присадки и ее стабильность в масле. А. Равикович

9М224. **Исследования по пенообразующей способности смазочных масел.** Keil Gerhard, Eckardt Hugo, Willert Gottfried. Untersuchungen über die Schaumneigung von Schmierölen, «Freiberger Forschungsh.», 1960, A, № 164, 120—136 (нем.).—Разработан метод определения пенообразующей способности смазочных масел в динамич. условиях. Определение производят в стеклянном цилиндрич. сосуде с внутренним диам. 28 *мм*, окруженным рубашкой для циркуляции воды. В сосуд наливают слой масла высотой 60 *мм*, и через капилляр диам. 0,42 *мм*, впаянный в днище сосуда, пропускают сухой газ (N_2) при постоянном избыточном давлении на входе 17 *мм* рт. ст., со скоростью ~1 *л/час*. Замеряют высоту слоя пены (ВП) после установления равновесия. Для каждого масла определения производили при 20, 25, 30, 40, 50 и 70°. Показано, что разные минер. масла без присадок при одинаковой вязкости имеют разные ВП, при этом повышение степени очистки масла понижает ВП. Добавление к дистилляту машинного масла 0,1 и 1,3% олеина сильно понижало ВП, тогда как добавление к очищ. машинному маслу 0,1% олеина почти не изменяло ВП, а 1% олеина немного повышал ВП. Добавление к моторному маслу антипенной силиконовой присадки «Антафрон» (I) в конц-ии 0,0001% и выше понижало ВП для нуля. Найдено, что зависимость между ВП и поверхностным натяжением масел, содержащих разные конц-ии олеина и I, отсутствует. А. Равикович

9М225. **Новое в теории и практике применения противоокислительных присадок к энергетическим маслам.** Иванов К. И., Вилянская Е. Д., Лужецкий А. А. «Теплоэнергетика», 1960, № 11, 34—39.—Изложены результаты исследования механизма действия 29 антиокислительных присадок (I) к энергетич. маслам. Исследованные I по механизму их действия авторы разделяют на 3 группы: I 1-й группы (I-1) тормозят окисление при добавлении в свежее масло, но не действуют при добавлении в масло после начала окисления; I 2-й группы (I-2) тормозят окисление при добавлении в масло на любой стадии его окисления; I 3-й группы (I-3) тормозят окисление при добавлении в масло на автокаталитич. (начальной) стадии его окисления, но не действуют при добавлении на последующей стадии окисления масла. Различное действие групп I объясняется следующим: I-1 реагируют со свободными углеводородными радикалами ($R+$), но не реагируют с гидроперекисями (ROOH) и со свободными перекисными радикалами (RO_2+); I-2 энергично реагируют с ROOH и RO_2+ и не реагируют с $R+$; I-3 реагируют с $R+$ и RO_2+ и умеренно или вовсе не реагируют с ROOH. Хим. природа функциональной группы молекулы, придающей I антиокислительное действие, не определяет того или иного механизма действия I, так в каждой из групп I имеются амины и фенолы. Механизм действия I в значительной степени зависит от положения функциональной группы в молекуле; так, напр., I-2 содержат первичные аминогруппы или OH-группы в α- или пара-положениях (α-нафтиламин, α-нафтол, *п*-фенилендиамин, *п*-аминофенол, гидрохинон), тогда как изомерные соединения, в которых эти же функциональные группы находятся в β-, орто- или мета-положениях, относятся к I-3 (β-нафтиламин, β-нафтол, *м*-фенилендиамин, *о*-аминофенол, резорцин). Когда же в I-2 — *п*-аминофеноле аминогруппу делают вторичной вводом заместителя, то полученные при этом фенил-*п*-аминофенол и *п*-оксифенил-β-нафтиламин действуют уже как I-1. На основании механизма действия разных I сделан вывод, что совместное присутствие I разных групп должно взаимно усиливать их действие, тогда как присутствие двух I одной группы не дает повышения антиокислительного эффекта. Приведены результаты лабор. окисления (по ГОСТ 981—55) турбинного и трансформаторных масел, содержащих разные I, подтверждающие этот вывод. В подтверждение эффективности действия присадок разных групп приведены изменения кислотного числа (КЧ) в *мг* KOH бакинского турбинного масла, содержащего 0,01% присадки ВТИ-8 (I-2) и 0,005% *п*-оксидифениламина (I-1), работающего в турбине мощностью 6000 *квт* с 1953 г.: через 7 лет работы КЧ < 0,1 и масло продолжает работать, тогда как масло без присадок через год работы в той же турбине имело КЧ > 0,8. А. Равикович

9М226. **Об эффектах подавления функционального действия при смешении компонентов присадок к маслам.** Заславский Ю. С., Шор Г. И., Монастырский В. Н., Резников В. Д. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 9, 51—57.—Щелочные присадки — Ва-алкилфенолят (ВНИИ НП-350) (I), осерненные I с разным содержанием серы, смеси I с осерненным минер. маслом и смеси I с диалкилдитиофосфатными компонентами — испытывали в масле АС-9,5 НКЗ на лабор. установке РУМ-1, где определялась продолжительность защитного действия (ПД) масла в отношении коррозии радиоактивной стальной детали в присутствии паров уксусной к-ты. Установлено, что наибольшим ПД обладает I, и введение в присадку серы уменьшает ПД, придаваемое одним I; при этом уменьшение ПД зависит от содержания серы и от типа присутствующего хим. соединения серы. Это уменьшение ПД авторы объясняют частичным образованием сульфида Ва. Моторные 100-часовые испытания некоторых указанных присадок на дизелях Д-35 и Д-38 показали соответствие между износом двигателя и ПД: большему ПД отвечал меньший износ двигателя. При испытаниях на двигателях масла, содержащие I с диалкилдитиофосфатными компонентами, по сравнению с маслом, содержащим только I, дали больший износ, но меньшее нагарообразование на поршне, благодаря улучшению моющих свойств I в присутствии диалкилдитиофосфатного компонента. А. Равикович

9М227. **Оценка пленкообразования масляных присадок на трущихся поверхностях с помощью радиоактивного изотопа.** Мелик-Заде М. М., Ханларова А. Г., Субханвердиханова В. В., Фараджев Х. Ф. «Азэрб. кимjа ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 127—134 (рез. азерб.).—Описан прибор для изучения образования пленок на металлич. поверхностях трения под действием присадок в р-рах масел. В приборе горизонтально установлены 2 металлич. пластины, прижимаемые друг к другу (6 *кГ/см²*) и находящиеся в испытуемом масле с радиоактивированной присадкой, верхнюю пластину вращают (1300—1320 об/мин) относительно неподвижной нижней. После испытания измеряют радиоактивность поверхностей трения пластин, вызванную присутствием пленки, содержащей радиоактивные элементы присадки, также определяют коррозийный износ пластин. На приборе исследовано действие радиоактивированных присадок — осерненный автол-10 (S^{35}), Азнии-7 (S^{35} и C^{14} в ядре фенола) и Циатим-339 (S^{35} и C^{14} в ядре фенола) в р-рах (обычно 1%-ных) минер. масел разного состава и ароматич. и нафтено-парафиновых фракциях масел, при этом условия испытаний: т-ра масел от 140 до 200°, металл одной пластины — свинцовистая бронза, второй — сталь, время испытания от 90 до 600 мин. Найдено, что хим. природа масляной среды существенно влияет на образование (величину) антикоррозийной пленки и коррозийный износ свинцовистой бронзы и что пленка, образованная присадкой Азнии-7, содержит как S, так и фенольные ядра и металл присадки. А. Равикович

9М228. **Элмазол — присадка к смазочным материалам.** Neely R. J., Walden Everette O. Almasol-

key to new vistas of lubrication. «Power Engng», 1960, 64, № 3, 76 (англ.).—Присадка Элмазол, представляющая собой алюмомагниевосиликатный комплекс при добавлении к смазочному материалу, позволяет получить на смазываемых поверхностях пленку, отличающуюся противозадирными свойствами, низким коэф. трения, хим. инертностью и влагостойкостью, сродством к металлу, продолжительной работоспособностью, неизменяемостью этих свойств до т-р > 1000°, а также предотвращающую ржавление. Разработаны 3 серии смазочных материалов с использованием присадки — в зависимости от различных условий, предъявляемых эксплуатацией к каждому типу смазки. Отмечено успешное применение некоторых из полученных продуктов при обработке металла давлением и др., где применение других смазочных материалов оказалось неэффективным. Р. Ошер

9М229. **Фосфорсодержащие органические соединения с длинной цепочкой в качестве присадок, улучшающих смазочные свойства.** Peale Louise F., Messina Joseph, Ackerman Bernard, Sasin Richard, Swern Daniel. Evaluation of long-chain phosphorus compounds as lubricity additives. «ASLE Trans.», 1960, 3, № 1, 48—54 (англ.).—Исследованы 2 и 5%-ные смеси ряда новых фосфатов и фосфонатов, содержащих высшие алкилы, с целью изучения их применимости в качестве присадок к *бис*-(2-этилгексил)-себацинату и минер. маслу (картерному, для гипоидных передач и др.). Наиболее эффективными противоизносными присадками оказались диэтилстеароксиэтил-, дибутиллауроксиэтил- и ди-(2-этилгексил)-лауроксиэтилфосфонаты и дибутиллауроксипропилфосфат; противозадирными — ди-(2-этилгексил)-лауроксиэтилфосфонат, диэтилолеоксиэтил-, диэтилолеоксибутил- и дибутиллауроксипропилфосфаты. Коэф. трения (сталь по стали) изменялись от коэф., характерных для исходного масла, до коэф. 0,04, полученного с указанными противозадирными присадками. Эти присадки повышают окислительную стабильность диэфирного масла, но не улучшают коррозийных свойств смазочных материалов. И. Берлин

9М230. **Синтетические смазочные масла с присадками.** Ray Rolf. Über legierte Syntheseöle. «Freiberger Forschungsh.», 1960, A, № 164, 226—237 (нем.).—Разработаны трансмиссионное и моторное масла с присадками, базовыми маслами которых являются смеси полиэтиленового масла (80—86% алифатич. и 20—14% нафтеновых углеводородов) и фракции гидрированной буроугольной смолы (15% ароматич., 49% алифатич. и 36% нафтеновых углеводородов). Присадкой для высоких давлений в трансмиссионном масле являлся продукт р-ции ксантогената и хлорированного углеводорода. Приведены результаты испытаний базовых масел различной вязкости (от 2 до 25° Е при 50°) без присадки и с 2 и 4% указанной присадки на машинах трения 4-шариковой и Олмена-Виланда. Добавление присадки повышало нагрузку сваривания на 4-шариковой машине с 140—150 *кг* до 220—300 (2% присадки) и 280—330 (4% присадки), при этом повышение вязкости масла > 6° Е при 50° мало влияло на нагрузку сваривания. Трансмиссионное масло с вязкостью 8° Е при 50°, содержащее 2% присадки, испытывали в передачах автомобилей «Шкода», «Вартбург» и «Победа», после 5000 *км* пробега заметного износа шестерен не наблюдалось. В моторное масло (вязкость 18,4° Е при 50°) было введено 5% присадки для тяжелых условий работы (состав не указан). Приведены результаты предварительных стендовых испытаний моторного масла на дизеле «Гранит 32». А. Равикович

9М231. **О составе современных синтетических смазочных материалов.** Миягава Итиро. «Кикай — но кэнкю, Sci. Mach.», 1960, 12, № 2, 275—278 (японск.).—Краткий обзор. Библ. 9 назв. Ю. Ермаков

9М232. **Получение смазочных масел из гидрированной буроугольной смолы.** Teubel Johannes, Rösner Hedwig. Arbeiten über TTH — Schmieröle. «Freiberger Forschungsh.», 1960, A, № 164, 172—179 (нем.).—Остаточную фракцию (Ф) депарафинированной гидрированной буроугольной смолы очищали разными способами с целью получения моторных масел. Ф имела вязкость 7,64° Е при 50°, т. всп. 225°, т. заст. −8°, 18,8% атомов С в ароматич. кольцах (C_A) и давала при окислении 466 *мг* (на 10 *г*) осадка (окисление вели 7 час. при 150°, по методу Kley и Gotschalk: Öl und Kohle, 1938, 220). Ф очищали следующими способами: гидрированием, 5% H_2SO_4, 3% $AlCl_3$, селективной очисткой на лабор. противоточной колонке фурфуролом в кол-ве 1,16 ч. на 1 ч. Ф и крезолом в кол-ве 1,42 ч. на 1 ч. Ф с последующей доочисткой рафинатов 3% отбеливающей земли. Наилучшие результаты дала очистка фуруфуролом, в результате которой был получен рафинат, имевший вязкость 5,78° Е при 50°, 11% C_A, хорошие индекс вязкости и цвет и давший при окислении 159 *мг* осадка. При добавлении к этому рафинату присадок для тяжелых условий работы и улучшающей индекс вязкости получено удовлетворительное моторное масло (вязкость 6,57° Е при 50°, индекс вязкости 110°, осадок при окислении 0). А. Р.

9М233. **Полисилоксаны. LI. Самопроизвольное перемещение капель силиконовых масел по поверхности некоторых металлов и неметаллов.** Reuther H., Reichel G. Über Silikone. LI. Das Verhalten von Silikonölen auf den Oberflächen einiger Metalle und Nichtmetalle. «Plaste und Kautschuk», 1960, 7, № 4, 171—172 (нем.; рез. англ., русск., франц.).—Исследовано самопроизвольное перемещение (миграция) капель силиконовых масел по поверхности пластинок из стали, органич. стекла и политетрафторэтилена при 20 и 40°. На поверхность пластинки наносилась капля испытуемого масла. Ее перемещение фиксировалось во времени. Показано, что метилфенилполисилоксаны с высоким содержанием фенильных групп не имеют склонности к миграциям (за исключением политетрафторэтиленовых поверхностей) и могут быть использованы для смазки часовых и других точных механизмов. Высокая стабильность также делает их пригодными для применения в различных периодич. действующих механизмах, напр. в сигнальных устройствах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 1Ж251. С. Гордон

9М234. **Коррозия меди в бензольном растворе бензойной кислоты в присутствии перекиси бензоила.** Bartoníček Robert. Koroze mědi v benzenovém roztoku kyseliny benzoové za přítomnosti benzoylperoxydu. «Ropa a uhlie», 1960, 2, № 2, 55—60 (чешск.; рез. русск., англ.).—Рассмотрены явления коррозии подшипников в смазываемых системах. Исследовано влияние на коррозию меди конц-ии бензойной к-ты (I) и перекиси бензоила (II) в бензоле, влияние присутствия II в бензольном р-ре I. Найдено, что появившиеся на поверхности меди слои нерастворимых продуктов коррозии в условиях опыта оказывают влияние на скорость коррозии. Доказано увеличение коррозии меди под влиянием кислорода перекисей I. Обсуждены факторы, определяющие скорость коррозии меди в заданных условиях опыта. Результаты коррозийных испытаний подтверждают теорию Денисона о коррозии металлов в углеводородной среде. Р. Ошер

9М235. **Немыльные консистентные смазки. Систематика состояния твердых частиц, диспергированных в органических средах.** Chessik J. J. Non-soap grease. A systemization of the states of solids dispersed in organic media. «NLGI Spokesman», 1959, 23, № 8, 315—323 (англ.).—Теоретически рассмотрены основные возможные случаи агрегирования твердых частиц в органич. жидкостях. Как частицы, так и жидкость могут иметь различную природу. Учитывается присут-

ствие присадок и примесей. Агрегация определяется главным образом силами ван-дер-Ваальса, а также атракционными силами 2-го и 3-го порядка, зависящими от присутствия структурообразующих присадок. Процесс структурообразования зависит также от таких факторов как стерич. затруднения, наличие на поверхности частиц адсорбционных слоев (лиосферы), энтропийного отталкивания и наличия двойного слоя на границе раздела твердое тело — жидкость. Силы взаимодействия между частицами загустителя определяют свойства и поведение в эксплуатации консистентных смазок. Теоретич. вопросы, освещаемые в работе, рассмотрены применительно к консистентным смазкам на неорганич. загустителях. В. Синицын

9М236. **Твердые смазки.** Gänsheimer J. Schmierung mit Feststoffen. «Konstruktion», 1960, **12**, № 10, 418—426 (нем.).—Обзор по механизму действия и применению твердых смазок в виде порошков, дисперсий, лаков, поверхностных покрытий и твердых пленок, образуемых масляными р-рами присадок. Библ. 50 назв. А. Равикович

9М237. **Предотвращение порчи водных эмульсий, применяемых при резании металлов.** Flemming C. D., Baker R. J. Controlling the spoilage of water soluble cutting fluids. «Lubricat. Engng», 1960, **16**, № 9, 414—419 (англ.).—Исследовано влияние ряда факторов на порчу водн. смазочно-охлаждающих эмульсий (Э), применяемых при резании металлов. Опыты проводились как при применении Э на шлифовальном станке, так и при хранении Э в бутылках. Установлено, что порча Э (появление запаха, синяя окраска) в основном вызывается бактериями, особенно анаэробными бактериями *Sporovibrio desulfuricans*, восстанавливающими неорганич. сульфаты, тиосульфаты и бисульфиты в H_2S и развивающимися при т-ре 27—38°. Порче Э способствует pH Э ниже 9, анаэробные условия, присутствие опилок, высокое содержание S в металле, высокое содержание S в эмульсионном масле и электрохим. разложение Э. Порчу Э можно предотвращать поддержанием pH Э выше 9,6, удалением опилок из Э, применением бактерицидных добавок, устранением анаэробных условий, периодич. аэрацией, периодич. нагревом Э до 70—80°, охлаждением Э до $\leqslant$ 18° и применением для изготовления Э воды с низким содержанием сульфатов. А. Равикович

9М238. **Новое в контрольных лабораториях.** Pursell W. L. A new look in control laboratories. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 34, 82—84, 87 (англ.).—Описана новая контрольная лаборатория нефтеперерабатывающего з-да фирмы Skelly Oil Co. (США), оборудованная центральным машинным залом, установкой для кондиционирования воздуха и т. д. С. Гордон

9М239. **Спектрометрические методы анализа в применении к олефинам. Колориметрическое определение диолефинов с конъюгированной двойной связью.** Altshuller A. P., Cohen I. R. Spectrophotometric methods for olefins. Colorimetric determination of conjugated diolefins. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 13, 1843—1848 (англ.).—Разработан удобный чувствительный колориметрич. метод для определения изопрена (I), бутадиена (II) и подобных диолефинов (Д) в смесях с воздухом. Метод основан на способности Д образовывать с фторборатом *n*-нитробензодиазония в р-рителе 2-метоксиэтанолфосфорной к-те продукты сочетания (моноазопроизводные), которые при спектрометрич. анализе обнаруживают различную адсорбцию. Продукт сочетания Д типа I характеризуется сильной адсорбцией $\sim$490 *mμ*, а для II имеется максимум при $\sim$405 *mμ*. Интенсивности этих максимумов линейны по отношению к конц-ии минимум при 0,3 и 30 *μg* для Д типа I и 20—200 *μg* для II. Для получения оптимальной интенсивности требуется 2—4 часа. При определении I в воздухе нужно лишь 2,5 *л* образца. I при содержании 1—10 об.‰ определяется легко. Вследствие меньшей чувствительности II его можно определять при наличии (напр, в выхлопных газах 1—100 об.‰. Изучались: 2-метил-3-бутадиен, 2,3-диметилбутадиен, 1,3-пентадиен, 1,5-гексадиен и др. Библ. 21 назв. А. Некрасов

9М240. **Спектрографическое определение ванадия и никеля в нефтепродуктах.** Вайсберг К. М., Зизин В. Г. «Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 10, 1123—1124.—При разработке методики определения в качестве источника возбуждения спектров применялась конденсированная искра. Проба вводилась в зону разряда в виде р-ра золы нефтепродукта из фульгуратора спец. конструкции (фульгуратор дает возможность использовать для анализа р-р в объеме нескольких *мл*). Спектры фотографировались на кварцевом спектрографе ИСП-28 со щелью 0,02 *мм*, с применением трехступенчатого ослабителя. Анализ проводился по методу «трех эталонов». В качестве элемента сравнения применялся Ti. Для определения V в области конц-ий в конечном р-ре до 0,1 *мг/мл* применялись аналитич. пары линий: V 3093,11 А — Ti 3088,02 А; V 3102,30 А — Ti 3088,02 А; V 3110,71 А — Ti 3088,02 А. При содержании V > 0,1 *мг/мл* использовалась менее интенсивная пара линий V 2528,84 А — Ti 2535,87 А. Для определения Ni в области конц-ий 0,01—0,1 *мг/мл* использовалась пара линий Ni — 2510,87 А — Ti 2535,87 А. Результаты спектрального анализа различных нефтепродуктов на содержание V и Ni сравнивались с результатами хим. и колориметрич. определений; сравнение показало хорошую сходимость. К. Вейсберг

9М241. **Определение элементарного состава нефтепродуктов по поглощению радиоактивных излучений.** Bálint Tibor. Kőolajtermékek elemi analízise radioaktív sugárelnyelés mérése alapján. «Magyar ásványolajés földgáz kísérl. int. közl.», 1948—1959 (1960), **1**, 5—18 (венг.; рез. русск., англ.).—Описаны методы определения содержания водорода и серы в нефтепродуктах с использованием источников радиоактивного излучения. Применение описанных методов позволяет определить за 20—30 мин. полный элементарный состав нефтепродуктов для образца в несколько *мл* с удовлетворительной точностью. И. Руденская

9М242. **Анализ растворов сульфонафтенатов кальция в нефтепродуктах.** Palovčíková Magdaléna. Rozbor olejorozpustného ropného zásaditého sulfonaftenátu vápenatého. «Ropa a uhlie», 1960, **2**, № 11, 328—331 (словацк.; рез. русск., англ.).—Описан сокращенный метод определения сульфонафтената кальция посредством комплексометрич. определения содержания Ca с последующим определением содержания неорганич. солей титрованием. Метод точен и особенно пригоден для массовых анализов. И. Руденская

9М243. **Методы прямого определения связанного и свободного кислорода.** Ratkovics Ferenc, Szepesvary Pál. Közvetlen módszerek kötött és szabad oxigén meghatározására. «Magyar ásványolaj-és földgáz kisérl. int. közl.», 1948—1959 (1960), **1**, 19—34 (венг.; рез. русск., англ.).—Кратко указаны кислородсодержащие соединения, содержащиеся в нефтепродуктах, и перечислены технологич. процессы, при которых образуются эти соединения. Изложен метод непосредственного определения кислорода, разработанный Шюце и Унтерцаухер, описана аппаратура, приведены результаты определений и оценка метода. Рассмотрена возможность определения кислорода в газах и подробно изложен метод электрометрич. анализа газа, который, по мнению авторов, является более целесообразным по сравнению с методами, применяемыми до сих пор. И. Руденская

9М244. **Газовая хроматография как вспомогательное средство для исследования обратимости продуктов присоединения металлических солей и газов.** Schwenk U., Hachenberg H. Gaschromatographie

als Hilfsmittel zum Kennzeichnen der Reversibilität von Additionsverbindungen zweischen Metallsalzen und Gasen. «Brennstoff-Chemie», 1960, **41**, № 6, 183—184 (нем.).—Дано описание известных р-ций между олефинами с солями Ag, обратимых при повышенных т-рах или пониженных парц. давлениях; приведены результаты применения газовой хроматографии при определении NO путем взаимодействия с конц. водн. р-рами $FeSO_4$. Из резюме авторов

9M245. Групповой состав генераторного газового бензина. Каменская И. Н., Феофилов Е. Е. В сб. «Химия и технол. горючих сланцев и продуктов их переработки». Вып. 8. Л., Гостоптехиздат, 1960, 237—250.—Изложены результаты исследования образцов генераторного газового бензина, полученных вымораживанием и последующим доулавливанием адсорбцией на активированном древесном угле. Бензин характеризуется следующим групповым составом (%): парафины 14, олефины 28, нафтены 9, конъюгированные диены 2, циклоолефины 26, ароматич. углеводороды 9, стирол 1, тиофены 2, прочие S-соединения 2, кислородсодержащие и непредельные соединения 4, предельные 2. По хим. составу бензиновая фракция может быть использована также для получения хим. продуктов: спиртов, смазочных масел, поверхностно-активных в-в и других продуктов. А. Некрасов

9M246. Комплексометрическое определение тетраэтилсвинца в этилированных бензинах. Уварова Э. И., Ваняркина Н. М. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 10, 1097—1098.—Разработан ускоренный метод определения ТЭС в этилированных бензинах без отделения галоидного соединения Pb. Все определение проводится в конич. колбе емк. 500 *мл* с пришлифованным дефлегматором. Органич. соединения Pb разрушают р-ром Br в CCl_4. Выпавшие в осадок соли Pb растворяют в CH_3OH. После непродолжительного кипячения жидкости со спирт. р-ром KOH в колбу вводят избыток 0,03 н. р-ра трилона Б, подкисляют H_2SO_4, нейтрализуют по метилкрасному, добавляют $\sim$10 *мл* аммиачного буферного р-ра с pH 10, индикатора эриохромчерного Т и титруют 0,03 н. р-ром $ZnSO_4$ до перехода зеленовато-синей окраски р-ра в фиолетовую. Продолжительность определения 10—15 мин. Э. Уварова

9M247. Масс-спектрометрическое определение тетраметилсвинца и тетраэтилсвинца в бензинах. Howard H. E., Ferguson W. C., Snyder L. R. Determination of tetramethyllead and tetraethyllead in gasoline by mass spectrometry. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 13, 1814—1815 (англ.).—Для определения конц-ии (суммарной или по отдельности) $(CH_3)_4Pb$ и $(C_2H_5)_4Pb$, применяемых в качестве добавок к бензинам, предложен быстрый и точный масс-спектрометрич. метод. Приведено краткое описание аппаратуры и методики определения. Библ. 7 назв. А. Некрасов

9M248. Структурно-групповой анализ лигроинокеросиновых фракций по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Кусаков М. М., Нифонтова С. С, Покровская Е. С., Розенберг Л. М., Топчиев А. В., Шишкина М. В. «Сб тр. Межвуз. совещания по химии нефти, 1956». М., Моск. ун-т, 1960, 99—113.—Показано, что по спектрам поглощения в ближней УФ-области можно установить присутствие как индивидуальных углеводородов ряда бензола, нафталина, циклогексана, тетралина и декалина, так и их гомологов с определенным числом и положением замещающих групп в узких ароматич. фракциях с т-рой кипения до 300°, полученных в результате тщательной дистилляции и многократного хроматографич. разделения. УФ-спектры поглощения позволяют легко обнаруживать нафталин и его гомологи в моноциклич. ароматич. фракциях в кол-вах, не доступных определению другими методами. Исследование ароматич. фракций ромашкинской и туймазинской нефтей при помощи спектров поглощения в ближней УФ-области дает возможность надежно идентифицировать конденсированные би- и полициклич. углеводороды, не только выделенные в кристаллич. виде, но и содержащиеся в высших керосиновых фракциях. И. Руденская

9M249. Об определении бензина в смазочных маслах. Kočí Mojmír. Příspěvek ke stanovení benzinu v mazacích olejích. «Ropa a uhlie», 1960, **2**, № 2, 60—61 (чешск.; рез. русск., англ.).—Приведены результаты определения бензина в минер. маслах по ГОСТ 2478-47. Выявлена применимость конструкции используемого для этой цели прибора для отработанных моторных масел; точность метода зависит от кол-ва легких фракций бензина, содержащихся в масле. Предложен реконструированный прибор, на котором получены хорошие результаты и который пригоден как для отработанных, так и для свежих масел, некондиционных вследствие попадания в них бензина при хранении и перевозке. Р. Ошер

9M250. Вязкостно-температурные характеристики масел. Cameron A. Viscosity temperature characteristics of oils. «J. Inst. Petrol.», 1960, **46**, № 434, 56—58 (англ.).—Дан критич. анализ ур-ний, широко используемых для определения вязкостно-температурной зависимости смазочных масел. Предложен новый метод, обсуждаются полученные значения. Библ. 9 назв. Р. Ошер

9M251. Структурно-групповой анализ полимеризационных сланцевых масел. Половой Ю. Н. В сб. «Химия и технол. горючих сланцев и продуктов их переработки». Вып. 8. Л., Гостоптехиздат, 1960, 231—236.—В результате проверки ряда методов структурно-группового анализа гидрированием можно убедиться, что многие методы дают удовлетворительную характеристику состава масел. Отклонения от прямого метода лежат в пределах, полученных для нефтяных масел. Отклонения наблюдаются в случае высших фракций масел из полимеров, причем это касается всех методов анализа. Для анализа сланцевых масел предпочтительнее пользоваться методами Хазельвуда и *n-d-M*, а также комбинированием этих методов. Для получения представления о распределении углерода удобно пользоваться методом плотности и интерцепта рефракции. И. Руденская

9M252. Подготовка нефти к озолению и получение из нее золы для исследования спектральным методом. Березина М. Д. «Тр. Гос. Всес. исслед. и проектн. ин-та Гипровостокнефть», 1959, вып. 2, 175—177.—Для отгонки легких фракций и окончательного обезвоживания нефти 500—100 *г* ее загружают в колбу Вюрца, которую закрывают пробкой с укрепленным термометром и нагревают на колбонагревателе до 125°. Когда т-ра нефти поднимается $>$125°, нагрев прекращают. Нефть, оставшуюся в колбе после удаления легких фракций и воды, переливают в фарфоровый стакан, колбу Вюрца тщательно смывают свежеперегнанным бензином с т. кип. $\geqslant$125°, который присоединяют к нефти. В стакан с нефтью приливают бензин в объеме, равном первоначально взятой нефти, и ставят на плитку с закрытым обогревом или на песчаную баню. Для удаления механич. примесей нефть, нагретую до 70—80°, пропускают через фильтр, предварительно промытый горячим бензином и помещенный в воронку с обогревом. По окончании фильтрования нефти фильтр промывают горячим бензином. Профильтрованную нефть наливают во взвешенную чашку, ниже уровня краев чашки на 1 *см*, и помещают чашку на плитку с закрытым обогревом. По мере сгущения нефти в чашку следует подливать оставшуюся нефть после предварительного охлаждения чашки. При озолении 500 *г* нефти ее следует наливать в две чашки емкостью по 200—250 *мл*. После того как нефть приобретет густую консистенцию, ее нагрев можно вести на плитке с открытым обогревом до получения кокса

и начала озоления. Когда вся нефть превратится в кокс, чашку следует поставить в муфель при 600—650°. Озоление ведут 6—7 час. И. Руденская

9M253. **Автокомпенсационная телеизмерительная система для измерения давлений.** Мелик-Шахназаров А. М., Савин В. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Приборостроение», 1960, **3**, № 5, 10—19.—Предложена телеизмерительная система (ТС) для измерения давлений: автокомпенсационное устройство, в котором величина измеряемого давления преобразуется в напряжение с помощью индукционного преобразователя со смещенным магнитным полем. ТС имеет малые габариты, обеспечивает достаточно высокую точность преобразования измеряемой величины в пропорциональном токе. Изменения напряжения питания на ±20%, окружающей т-ры до 55° и параметров полупроводниковых элементов не сказываются на работе ТС. Потребляемая ТС мощность ~1 *вт*. ТС рекомендуется, как балансовая система измерения для нефтяных, газовых промыслов и нефтеперерабатывающих з-дов. А. Некрасов

9M254. **Нефти Татарской АССР. 2-е переработ. и доп. изд.** Робинзон Е. А. М., АН СССР, 1960, 275 стр., илл., 12 р.

9M255. **Автомобильные топлива и смазочные материалы.** Ильенко О. Г. Новочеркасск, Редиздат. Новочерк. политехн. ин-та, 1960, 115 стр., илл., 5 р.

9M256. **Технология смазочных и защитных материалов. [Учебник для техникумов ж.-д. трансп.].** Изд. 2-е, переработ. и доп. Колотухин И. Н., Кузнецов В. Г., Казарновский С. Н., Цереградский В. А. М., Трансжелдориздат, 1960, 147 стр., илл., 4 р. 30 к.

9M257. **Себестоимость продукции в нефтепереработке и пути ее снижения.** Андрианов В. М., Бугров В. А. Уфа, Башкнигоиздат, 1960, 160 стр., илл., 1 р. 90 к.

9M258. **Авиационные и ракетные топлива и смазочные материалы.** Резников М. Е., М., Воениздат, 1960, 207 стр., илл., 4 р. 75 к.

9M259. **Электронные приборы контроля и автоматизации нефтехимического производства.** 2-е переработ. и доп. изд. Денисов С. С., М., Гостоптехиздат, 1960, 475 стр., илл., 17 р. 40 к.

9M260. **Ремонт и эксплуатация трубчатых печей нефтезаводов.** Ентус Н. Р., Оснина О. Г. М., Гостоптехиздат, 1960, 61 стр., илл., 1 р. 70 к.

9M261. **Регенерация отработанных нефтяных масел.** Шашкин П. И., М. Гостоптехиздат, 1960, 304 стр., илл., 11 р. 80 к.

9M262. **Газификация городов сжиженными газами.** Букшпун И. Д. Киев, Госстройиздат, УССР, 1960, 218 стр., илл., 7 р. 55 к.

9M263. **Способ разрушения эмульсий.** Courtel Salomon. Procédé de désémulsification. [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1216229, 22.04.60.—Эмульсии воды в нефти и в нефтепродуктах, а также в других органич. жидкостях разрушают путем смешения эмульсии с деэмульгатором (I), добавляемым в виде стабильной эмульсии в дистил. воде или в чистом виде при наличии достаточного кол-ва воды в разрушаемой эмульсии. I является простым или сложным эфиром полиалкиленгликоля, политиогликоля, моно- или поликарбоновой к-ты, не содержащей или содержащей OH-группы, простым эфиром алифатич., ароматич. или смешанным. I должен быть высокой чистоты — содержать ⩽0,0001% загрязнений, нерастворим в воде и в деэмульгируемом продукте и должен эмульгироваться водой, пригодным I является дирицинолеат полиэтиленгликоля (II), полученный из полиэтиленгликоля с мол. в. 400. Вместо эмульсии I в воде можно добавлять эмульсию I в смеси воды и водорастворимого органич. р-рителя как спирт, альдегид, кетон, к-та или сложный эфир. Указывается, что способ применим для разрушения наиболее стойких эмульсий, в том числе содержащих твердые частицы. Так, эмульсию тяжелой сернистой нефти нафтенового основания, содержащую твердые частицы, разрушают смешением с 6,6 об.% 10%-ной водн. эмульсии II, воду и твердые частицы отделяют путем центрифугирования смеси при ~3000 об/мин, при этом общее время разрушения эмульсии 5—10 мин. А. Равикович

9M264. **Обработка жидкостей в вакууме.** Miller Norman G. Vacuum treatment of liquids. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2920039, 5.01.60.—Предлагается метод удаления небольших кол-в жидких примесей из жидких продуктов, напр., воды из нефтей и смесей углеводородов, обработкой их в вакууме. Жидкость, содержащая примеси другой жидкости, перед поступлением в зону пониженного давления (ЗПД) против атмосферного проходит через зону с повышенным, где происходит отделение того кол-ва примеси, которое может выделиться в этих условиях давления и т-ры. Полное удаление оставшейся примеси происходит в ЗПД, где применяется активатор, представляющий собой пары отделяемой жидкости. Образующиеся пары активатора в смеси с жидкими продуктами разделяются в ЗПД, что предотвращает потери основной жидкости. В процессе обезвоживания нефти в ЗПД в качестве активирующего агента подается водяной пар. Приложена схема процесса. С. Гордон

9M265. **Подавление пенообразования и деэмульгирование.** Hyatt Robert C., Martinelli Anthony J. Defoaming and demulsification. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2920047, 5.01.60.—Для разделения водно-масляных или нефтяных эмульсий (типа вода в масле) их подвергают действию смеси агентов общей ф-лы $R_1—C(=O)O[R_4—O—C(=O)R_2—C(=O)O]_n—R_3$, где R_1 — углеводородный радикал лауриновой к-ты, R_3 — углеводородный радикал адипиновой к-ты, $R_2 = H$, $—R_4—OH$ или $—R_4—O—C(=O)R_1$, $n = 2—15$, а R_4 — углеводородный радикал смеси двухатомных алифатич. спиртов, состоящей из 1,4-бутандиола (I) и 1,2-пропиленгликоля (II), взятых, напр., в эквимолярных кол-вах. Пример получения указанного агента. Смесь адипиновой к-ты, I и II, взятых в мол. отношениях 3 : 2 : 2, нагревают 6 час. в атмосфере N_2 при т-ре 150—210°, затем 3/4 час. при 200—250° и 5 *мм* рт. ст. для отгонки I и II. Добавляют 0,75 моля NeO-Fat 11 (торговая марка смеси к-т главным образом лауриновой) и нагревают 4 1/4 час. при т-ре 140—210°, затем 1 час при 200—250° и 5 *мм* рт. ст. Получают вязкий продукт с мол. в. 1400. Е. Покровская

9M266. **Прибор для непрерывного извлечения солей из эмульсионных нефтей.** Зизин В. Г., Попова Т. И., Чечушков Г. Н. Авт. св. СССР 129034, 1.06.60.—Для обеспечения полного и практически безынерционного вымывания солей и контроля солесодержания прибор выполнен из кварцевой или стеклянной трубки с системой электродов, разделяющих трубку на три самостоятельных подобных по конструкции секции, в которых одним из электродов служит латунная трубка, другим — латунные кольца и центральный проводник — натянутая строго по оси трубки медная проволока. Каждая секция прибора соединена с отдельной обмоткой трансформатора мощностью 40—50 *вт* для питания током напряжением до 3000 *в*. Прибор позволяет обессоливать нефть с содержанием солей до 20 000 *мг/л* и ниже, полнота отмывки солей достигает 97,5%. И. Руденская

9M267. **Контактирование твердых частиц и газов.** Ardern David B. Contacting solids and gases. [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2897138, 28.07.59.—Описано устройство для ввода газа снизу движущегося вниз слоя гранулированного материала (ГМ). Устройство

применимо для регенераторов катализатора крекинга (в этом случае вводимый газ содержит O_2) и аналогичных процессов. В нижней части вертикального реактора (регенератора) установлена перегородка, ниже которой находится газораспределительная камера. Через перегородку и газораспределительную камеру проходят равномерно размещенные по сечению реактора трубки для вывода ГМ из реактора вниз, в общий коллектор. В газораспределительную камеру вводят газ, который затем поступает в слой ГМ через ряд других вертикальных трубок, равномерно распределенных на перегородке и снабженных в верхней части колпачками, препятствующими попаданию ГМ в трубки. Конструкция устройства обеспечивает равномерное распределение газа по сечению слоя ГМ и при этом скорость вводимого газа не препятствует выводу ГМ вниз. Приведена схема устройства. В. Кельцев

9М268. Получение газообразных углеводородов путем термического крекинга жидких углеводородов. Schmidt Alfred, Schmidt Herbert, Jahnentz Walter. Verfahren zur thermischen Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe. [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1052978, 10.09.59.—Крекинг жидкого углеводородного сырья, с целью получения H_2 и газообразных углеводородов, в том числе этиленовых и ацетиленовых, осуществляют путем подвода тепла к сырью за счет сжигания части сырья на поверхности слоя сырья при помощи O_2 или O_2-содержащего газа, предварительно нагретого, подаваемого на эту поверхность. К O_2 можно добавлять некоторое кол-во горючего или инертного газа (H_2, N_2); процесс можно вести под давлением выше или ниже атмосферного. Пример. В реакционный сосуд емк. 33 *л*, залитый до определенного уровня дизельным топливом с т. кип. 200—325°, при помощи сопла, находящегося в 4 *см* от уровня дизельного топлива и направленного на его поверхность, подают O_2 в кол-ве 1,53 *нм³/час*, зажигание дизельного топлива производят с помощью маленькой метан-кислородной горелки, удаляемой затем из сосуда. Т-ра дизельного топлива в сосуде достигает 105°, уровень дизельного топлива поддерживают добавлением извне. Образующийся крекинг-газ с т-рой 126° выводят из сосуда на газоочистку, где конденсируют жидкие углеводороды и водяной пар, а также отделяют сажу; сконденсировавшиеся углеводороды возвращают в реакционный сосуд. Из образовавшейся при крекинге сажи 70% выводится с газом и 30% остается в слое дизельного топлива; для поддержания конц-ии сажи в дизельном топливе 50 *г/л* из сосуда выводят дизельное топливо в кол-ве 0,14 *кг/час*. Получают 3,99 *нм³/час* крекинг-газа, содержащего (в %): CO_2 5,5; C_2H_2 5,8; высшие ацетилены 0,5; C_2H_4 6,6; высшие олефины 1,9; CO 40,1; H_2 32,8; CH_4 и C_nH_{2n+2} 5,9; N_2 0,9. На 1 *кг* $C_2H_2 + C_2H_4$ расходуется 3,76 *кг* дизельного топлива. Приведена схема установки. Г. Марголина

9М269. Способ и реактор для конверсии углеводородов. Mitchell John G. Hydrocarbon conversion process and apparatus. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2925378, 16.02.60.—Описан реактор для крекинга и других процессов конверсии углеводородов в движущейся массе гранулированного катализатора (ГК). ГК поступает по напорной трубе в приемную камеру (ПК), находящуюся в верхней части реактора. Ниже ПК в реакторе расположены через промежутки 2 реакционных слоя ГК, в каждый из которых ГК поступает из ПК по отдельным трубам, с низа каждого слоя выводят отработанный ГК. Подогретое сырье подают в ПК, где оно в значительной степени испаряется. Пары из ПК (можно с добавлением паров дополнительного сырья) направляют в пространство между обоими реакционными слоями, откуда часть паров идет вверх через верхний слой ГК и другая часть вниз через нижний слой ГК. Применение двух реакционных слоев ГК вместо обычного одного позволяет значительно снизить длину напорной трубы, так как в случае двух слоев снижается сопротивление паров опускающемуся ГК. Приложена схема реактора. А. Равикович

9М270. Конверсия углеводородов. Vaell Raoul P. Hydrocarbon conversion apparatus and process. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2891908, 23.06.59.—Усовершенствование контактно-каталитич. процесса, при котором углеводородное сырье контактируют с гранулированным катализатором, в результате чего при эндотермич. р-ции т-ра снижается, и для компенсации теплоты р-ции в промежуточной точке по высоте реакционной зоны вводится газ, т-ра которого выше т-ры этой зоны. 170 000 *л*/день нефтяного дистиллята (с содержанием 42% нафтенов, 15%ароматич. углеводородов), т. кип. 115—215° уд. в. $d^{15,6}_{15,6}$ 0,79, октановое число (ОЧ) 61,8, содержит 0,578% S, подвергают реформингу и получают продукт с т. кип. 34—224°, уд. в. $d^{15,6}_{15,6}$ 0,75, ОЧ 95, содержащий 14% нафтенов, 40% ароматич. углеводородов и 0,004% S. Часть дистиллята обрабатывают в плотном слое гранулированных частиц в зоне контактирования, остальное инжектируют в указанную зону в промежуточных точках для исключения местного перегрева и переохлаждения твердых частиц. С. Розеноер

9М271. Каталитическая конверсия углеводородов. Hirschler Alfred E. Catalyst and hydrocarbon conversion therewith. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2928785, 15.03.60.—В процессе получения высокооктанового бензина углеводородную фракцию, кипящую в пределах 190—260°, контактируют при 450—540°, давл. 1—7 *ати* и объемной скорости 0,5—3 с катализатором, полученным взаимодействием природной глины с 1—20 вес.% HF с последующим выщелачиванием продукта взаимодействия небольшим кол-вом водн. р-ра соли Al, достаточным для снижения содержания F в катализаторе < 1%. Полученный катализатор прокаливают в контакте с O_2-содержащим газом. Пример (в *г*): 600 природной силикатной глины с содержанием Al_2O_3 ~40 вес.% смешивают с 670 спирта и 125 водн. р-ра HF, содержащего 60 HF, смесь оставляют на 20 час. при ~20°, сушат и делят на 2 части. Одну часть прокаливают в воздухе 3 часа при 540°, полученный катализатор содержит 6,6 вес.% F_2 (K_1). Вторую часть выщелачивают р-ром 150 $Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ в 2000 воды, сушат и прокаливают 3 часа при ~540° в воздухе, полученный катализатор содержит 0,49 вес.% F_2 (K_2). Оба катализатора применяют для дегидрокрекинга высококипящей нефтяной фракции, кипящей в пределах 190—240°, содержащей 13 об.% ароматики и ~50 об.% нафтенов, при т-ре катализатора 510°, объемной скорости 1,01—1,02 и давл. 1 *ат*. Результаты показывают, что при применении K_2 степень превращения и выход бензина увеличиваются. И. Берлин

9М272. Каталитическая конверсия углеводородов. Plank Charles J. Catalytic conversion of hydrocarbons. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2935465, 3.05.60.—Для каталитич. крекинга-реформинга нефтяного сырья с целью получения бензина смесь газойля и лигроина в объемном соотношении 10 : 1—1 : 1 (5 : 1—1,5 : 1) контактируют в паровой фазе в течение < 1 (0,3) сек. при 540—640° и давл. 1—7 *ат* с катализатором, состоящим из геля MgO-SiO_2 (15—45 вес.% MgO, остальное — SiO_2) с индексом активности по методу CAT-A 30—50 и активированного древесного угля в весовом отношении 1 : 2—2 : 1. И. Берлин

9М273. Каталитический реформинг бензина. Haensel Vladimir. Hydrocarbon conversion process. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2905620, 22.09.59.—Фракцию бензина (прямой гонки) подвергают 1-му реформингу в 1-ом реакторе на катализаторе, содержащем 0,01—1% Pt на Al_2O_3 при 455—540°, 28—70 *ат*, объемно-весовой скорости 1—20 час$^{-1}$ и мол. отношении H_2 : сырье от 0,5 : 1 до 20 : 1. Продукт 1-го

реформинга фракционируют с получением 1-й фракции, содержащей изогептан и более низкокипящие углеводороды, 2-й фракции с концом кипения в пределах 107—163° и 3-й более высококипящей фракции. 2-ю фракцию подвергают 2-у реформингу во 2-м реакторе при 460—545°, давлении по крайней мере на 5 *ат* ниже, чем в 1-м реакторе, объемно-весовой скорости ниже, чем в 1-м реакторе, и мол. отношении H_2 : сырье от 0,5 : 1 до 20 : 1. Продукт 2-го реформинга фракционируют с получением 1-й, 2-й и 3-й фракций в тех же пределах т-р, что и в случае продукта 1-го реформинга. 2-ю фракцию 2-го реформинга подвергают 3-у реформингу в 3-м реакторе на том же катализаторе при 465—550°, давлении по крайней мере на 7 *ат* ниже, чем во 2-м реакторе, объемно-весовой скорости ниже, чем во 2-м реакторе, и в пределах 0,5—15 $час^{-1}$ и мол. отношении H_2 : сырье от 0,5 : 1 до 20 : 1. Продукт 3-го реактора присоединяют к 3-м фракциям 2-го и 1-го реформинга, получая высокооктановый бензин.
С. Розенфельд

9М274. **Каталитический реформинг углеводородов.** Kyle Robert T., Nilsen Arve. Catalytic reforming of hydrocarbons. [The Gas Machinery Co.]. Пат. США 2921845, 19.01.60.—Реформинг-пиролиз жидких и газообразных углеводородов (газойля) с целью получения газа с высоким уд. весом и высокой теплотворной способностью производят на установке, имеющей две вертикальных камеры, соединенные сверху каналом. Каждая камера содержит в верхней части слой катализатора (предпочтительно содержащего Ni_2O_3) и под ним слой огнеупорной насадки. Установка работает циклами, каждый из которых имеет периоды нагрева, продувок и газификации. Сырье в смеси с водяным паром (или другим носителем) пропускают через одну из камер (при т-ре катализатора 425—480°), предварительно нагретую горячими дымовыми газами, через 2-ю камеру с более низкой т-рой вводят водяной пар, идущий затем в 1-ю камеру, при этом в поток водяного пара, после прохода им слоя насадки и слоя катализатора 2-й камеры, инжектируют сырье. После охлаждения 1-й камеры ввод сырья прекращают, систему продувают водяным паром, разогревают 2-ю камеру, одновременно регенерируя в ней катализатор выжиганием, систему вновь продувают и пропускают сырье через 2-ю камеру, а водяной пар вводят в 1-ю камеру. Приведена схема установки. А. Равикович

9М275. **Способ и реактор для конверсии углеводородов в псевдоожиженном слое катализатора.** Degnen William J. Process and apparatus for conducting catalytic reactions and stripping. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2926133, 23.02.60.—Конверсию углеводородов (напр., гидроформинг бензина) или другую хим. р-цию в псевдоожиженном слое катализатора (КТ) проводят в вертикальноцилиндрич. реакторе, верхняя суженная часть которого отделена поперечной перегородкой и является зоной отпарки отработанного КТ. Зона отпарки разделяется вертикальной перегородкой, не доходящей до верха, на сепараторную и отпарную секции. КТ по подъемной, газ-лифтной трубе поднимают из псевдоожиженного слоя реактора в сепараторную секцию, где отделяется подъемный газ, а КТ через отверстия в вертикальной перегородке поступает в отпарную секцию, где КТ отпаривают в псевдоожиженном слое при помощи водяного пара или отпаривающего газа, подаваемого снизу секции противотоком опускающемуся КТ. Отпаренный КТ выводят снизу секции и направляют в регенератор. Газы отпарки и подъемный газ идут по стояку, проходящему через сепараторную секцию в пространство реактора над псевдоожиженным слоем, откуда выводятся вместе с парами продуктов.
А. Равикович

9М276. **Двухступенчатый гидроформинг.** Dunlop Donald Dunwody, Hemminger Charles E. Two-pass hydroforming. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2934490, 26.04.60.—Бензин-сырье с т-рой кипения в пределах 75—170° подвергают 1-му гидроформингу в мягких условиях, при 455—480° и времени пребывания 15—50 сек. Из продукта 1-го гидроформинга выделяют фракцию с т-рой кипения в пределах 80—145°, которую подвергают 2-му гидроформингу в более жестких условиях, при 495—540°, 7—21 *ати* и времени пребывания 100—200 сек. Остаточные фракции, кипящие > 145°, выделенные из продуктов 1-го и 2-го гидроформингов и содержащие значительные кол-ва алкилированных ароматич. углеводородов, подвергают термич. реформингу при < 595° и в присутствии H_2, с целью повышения испаряемости и деалкилирования углеводородов, получая высокооктановый и высокоароматич. компонент для смешения с бензиновыми фракциями 1-го и 2-го гидроформингов. Катализаторами для обоих гидроформингов могут быть Pt/Al_2O_3 или MoO_3/Al_2O_3. А. Равикович

9М277. **Каталитический реформинг.** Jouy Marcel, Balaceanu Jean-Claude. Procédé de reformage catalytique. [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1230477, 16.09.60.—Каталитич. реформинг проводят в присутствии 10—200% стехиометрич. кол-ва O_2, необходимого для превращения водорода, содержащегося в углеводородном сырье, в воду, и металлич. Pd в качестве катализатора. Пример. В печь, содержащую 1,8 *л* катализатора (0,3 вес.% Pd/Al_2O_3), подают пары циклогексана в кол-ве, соответствующем 1,7 *л/час* жидкости, и 1440 *л/час* N_2 при 335°. Получают смесь воды и углеводородов, содержащих 58 *мл* C_6H_6 (4,1% по отношению к исходному циклогексану). И. Берлин

9М278. **Аппарат для каталитического реформинга и обессеривания нефтяных дистиллятов.** Vaell Raoul P., Duir John H. Hydrocarbon upgrading apparatus. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2891847, 23.06.59.—Патентуемый конвертер предназначен для циклизации парафинов и дегидрогенизации нафтенов над CoO-MoO_3 или молибдатом Co, содержащим 3—8% SiO_2, при т-ре 370—590° и давл. 14—52 *ати* в присутствии рециркулирующего H_2. Для осуществления процесса обессеривания т-ру снижают до 315—450°, давление повышают до 350 *ати* и вводят холодный H_2 для регулирования т-ры. С. Розеноер

9М279. **Реформинг в псевдоожиженном слое катализатора, с улучшенным транспортом его.** Jewell Joseph W. Fluid system with improved solids transfer. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2891907, 23.06.59.—Процесс конверсии углеводородов, при котором сырье контактируют в реакционной зоне с тонкоизмельченным контактным материалом в псевдоожиженном слое. 300 000 *л/день* нефтяного дистиллята подвергают реформингу при ~500° на MoO_3/Al_2O_3 в качестве катализатора, давл. ~18 *ати*, объемно-весовой скорости 0,45 с ~1200 $м^3/м^3$ рециркулирующего газа, содержащего 60% H_2. Сырье и газ поступают в нижнюю часть реактора. Продукты р-ции проходят ряд циклонов и удаляются из системы через клапан низкого давления. Отработанный катализатор выводят из системы с помощью конич. вентиля, отводят вверх с инертным газом через вертикальную цилиндрич. емкость и отпаривают в отпарной колонне с дроссельными клапанами. Отпаренный катализатор выводят в виде плотной жидкой массы через спец. клапан, а инертный газ подают в опускающийся поток катализатора для уменьшения плотности массы. С. Розеноер

9М280. **Метод крекинга и реформинга углеводородов.** Ямагути Горо, Комацу Сусуму, Иосидзаки Итихиро. [Кюсю тайка гасу кабусики кайся]. Японск. пат. 1130, 25.02.60.—Предложен Ni-катализатор для реформинга и крекинга углеводородов, не теряющий активности при работе в условиях высоких т-р. В качестве носителя применяются алюминаты Ca

($3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ и др.), получаемые либо спеканием CaO и Al_2O_3, либо прокаливанием смеси доломита с Al_2O_3, либо прокаливанием цемента на основе Al или смесей, содержащих боксит. К этому носителю могут добавляться также щел. огнеупорные материалы. Для притотовления катализатора носитель спекается с Ni или его соединениями, напр. окисью или гидроокисью, солями органич. или неорганич. к-т. Примеры. 1. Смесь доломита и $Al(OH)_3$ (соотношение 1 : 1) прокаливается при 1350°; из полученного алюмината Ca и MgO составляется шихта для носителя, к 1 вес. ч. шихты добавляется 0,05 вес. ч. NiO, после дробления и перемешивания прокаливается при 1300°. На полученном катализаторе проводился реформинг тяжелого нефтяного остатка (уд. в. 0,914, т. всп. 170°); т-ра в слое катализатора 840—870°; отношение пар : сырье = 1 : 1, объемная скорость 1,14. Из 1 *м*³ сырья получилось 1132 *м*³ газа с теплотворностью 5714 *ккал/м*³, состав газа (%): CO_2 15,5; пропилен 2,6; этилен 11,4; O_2 0,7; CO 7,8; H_2 41,6; CH_4 18,0; N_2 2,4. Рентгеноструктурным анализом установлено, что в катализаторе содержатся $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $3CaO \cdot 5Al_2O_3$, MgO и NiO. 2. Катализатор приготовлен спеканием при 1250° шихты из (вес. ч.) 1 цемента на основе Al_2O_3; 0,6 MgO-клинкера; 0,15 $NiCO_3$. Использован для реформинга тяжелого остатка при т-ре 830—940°. Ю. Ермаков

9M281. Изомеризация парафиновых углеводородов и катализатор для этого процесса. Miller Elmer L., Folkins Hillis O. Process and catalyst for the isomerization of n-paraffins. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2935544, 3.05.60.—В процессе гидроизомеризации смесь *н*-парафиновых углеводородов с 5—7 атомами C в молекуле контактируют в присутствии H_2 при 315—400° и давл. 13—70 *ати* с катализатором, состоящим из (вес.%) 50—87 SiO_2 и 50—13 Al_2O_3 (огнеупорная смесь окислов, с кислотными свойствами), 3—5 Ni и 2—5 фосфата Al или Ca, напр., 5Ni и $2Ca_3(PO_4)_2$ или 3Ni и $2AlPO_4$. Пример. 43 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в 425 *мл* дистил. воды, прибавляют при перемешивании 250 *г* микросферич. алюмосиликатного (25% Al_2O_3) катализатора крекинга, перемешивают 30 мин., медленно прибавляют водн. р-р 15 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ в 250 *мл* дистил. воды для осаждения $AlPO_4$ на алюмосиликате. Полученную смесь перемешивают 30 мин., оставляют на 1 час, фильтруют, осадок сушат ~16 час. при 120°, прокаливают 6 час. при 620°. 190 *г* полученного носителя суспензируют в р-ре 30 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 250 *мл* дистил. воды, прибавляют при перемешивании р-р 27 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ в 250 *мл* воды, перемешивают 15 мин., фильтруют, осадок сушат 16 час. при 110°, полученный катализатор таблетируют, активируют и применяют для изомеризации *н*-C_5H_{12}. И. Берлин

9M282. Получение ненасыщенных циклоалифатических углеводородов. Jones Jennings H., Fenske Merrell R. Production of unsaturated cycloaliphatic compounds. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2916528, 8.12.59.—Ненасыщенные циклоалифатич. углеводороды (I) получают путем контактирования алифатич. эпоксисоединения $C_3 - C_{16}$ (II) в жидкой или газообразной фазе с кислотным катализатором (H_3PO_4, H_3PO_4 на кизельгуре, *n*-толуолсульфокислота, H_2SO_4) при 0—200°, при этом получают I, содержащий в молекуле больше атомов C, чем II. II получают окислением углеводородов по пат. США 2725344 (РЖХим, 1958, № 3, 9355). Способ применим для получения дизельного и ракетного топлив из бензина и для получения хим. сырья. Пример. 2000 *г* 90%-ной H_3PO_4 перемешивают при 150° с 800 *г* 2,5-эпокси-*н*-гексана в течение 11 час., отгоняя при этом воду, после отстоя реакционной смеси отделяют 580 *г* углеводородного слоя, состоящего в основном из углеводородов $C_{12} - C_{18}$, содержащих циклогексеновые кольца. Фракция C_{12} продукта (28,4 вес.% на весь продукт) содержит 14% олефинов и 86% диолефинов, фракция C_{18} (38,7% на весь продукт) — 78% олефинов и 22% диолефинов. Г. Марголина

9M283. Процесс алкилирования. Wald Milton H., Raley John H. Alkylation process. [Shell Development Co.]. Пат. США 2883437, 21.04.59.—Алкилирование олефинами, содержащими 2 и больше атомов C в молекуле, нормальных и изо, незамещ. и арилзамещ. предельных углеводородов с 3 и больше атомами C в молекуле, при мол. соотношении предельных к олефинам > 1 : 1, а желательно от 2 : 1 до 10 : 1. В качестве промоторов алкилирования используют твердые, жидкие и газообразные дисульфиды и сульфогидрилы, вводимые в кол-ве 0,1—5,0 мол.% от углеводородов и дополнительно O_2 в кол-ве от 0,05 до 5,0 молей на 1 моль сернистых соединений. Из предельных углеводородов могут быть использованы: изобутан, пропан, *n*-бутан, пентаны, *n*-гексан, метилпентан, а также циклопентан и циклогексан и их арильные производные, декалин, тетралин и пр. В качестве алкилирующих агентов наиболее пригодны этилен и пропилен, но могут быть использованы: бутен-1, бутен-2, изобутен, нормальные и разветвленные пентены, гексены, гептены, октены. Из сульфогидрилов можно применять соединения с общей ф-лой RSH. Пригодны тиофенол, H_2S, метилмеркаптан. Из органич. дисульфидов с общей ф-лой RSSR' пригодны диметилдисульфид, дифенилдисульфид и другие диалкил- и диарилсульфиды. Сернистые промоторы не обязательно должны быть чистыми в-вами. Можно использовать смеси меркаптанов и тиофенолов, получаемые при обессеривании и щел. очистке различных нефтепродуктов. В качестве источника O_2 пригоден воздух. Для получения бензина наиболее пригодно алкилирование изобутана этиленом или пропиленом. Для получения смазочных масел применяют предельные углеводороды, содержащие 15—30 атомов C в молекуле и этилен. Процесс ведут при т-рах 200—550°, а предпочтительно 300—450°, но не допуская крекинга сырья. При алкилировании в паровой фазе давл. 45,5—1050 *ати*, но предпочтительно 52,5—175 *ати*. Более высоким т-рам должно соответствовать более высокое давление. Для алкилирования в жидкой фазе давл. 10,5 *ати* и выше. Процесс алкилирования может быть осуществлен как в периодич., так и в непрерывном вариантах. Присутствующие в продуктах алкилирования сернистые промоторы или выделяются с отходящими газами процесса (H_2S, метилмеркаптан), или могут быть удалены процессами обессеривания, причем в случае применения экстракции регенерированные промоторы могут быть возвращены в цикл. В 11 примерах приведены результаты опытов, проведенных при т-ре 400°, но с изменяющимся давлением, различным сырьем, меняющимися соотношениями предельных и непредельных углеводородов и разными промоторами. Показано, что в результате изменения условий процесса полнота превращения олефинов изменяется от 43,1 до 79,0%. Выходы продуктов алкилирования в мол. % от прореагировавших олефинов изменяются: для 2,2-диметилбутана от 6,5 до 79,0; для 2,2-диметилгексана от 1,6 до 7,5; этана — от 1,6 до 5,9. В случае применения в качестве сырья толуола, при соотношении его с этиленом 2,5 : 1, основной продукт алкилирования — *n*-пропилбензол. А. Шахов

9M284. Процесс алкилирования. Raley John H. Alkylation process. [Shell Development Co.]. Пат. США 2883440, 21.04.59.—Аналогичен пат. США 2883437 (см. реф. 9M283). В качестве сернистых промоторов используют только органич. дисульфиды, предпочтительно наиболее простые и в частности диметил- и дифенилдисульфиды. Кроме того пригодны диалкилдисульфиды, содержащие радикалы: метил, этил, пропил, изопропил, *н*-бутил, вторичный и третичный бутилы, амил, гексил и пр., а также диарилдисульфиды с радикалами: фенил, толил, ксилил и, кроме того, дициклоалкил-

дисульфиды, содержащие радикалы циклопентил и циклогексил. Могут быть также использованы смешанные алкил-арил, алкил-циклоалкил, циклоалкил-арилдисульфиды. Введение O_2 в зону р-ции не предусмотрено. А. Шахов

9М285. **Процесс алкилирования.** W a l d M i l t o n M. Alkylation process. [Shell Development Co.]. Пат. США 2883439, 21.04.59.—Аналогичен пат. США 2883437 (см. реф. 9М283). В качестве сернистых промоторов используют только H_2S, алкил- и арилтиолы. Наиболее пригодны тиофенол, H_2S, метилмеркаптан и другие меркаптаны, содержащие радикалы: этил, пропил, изопропил, *н*-бутил, вторичный и третичный бутилы, амил, гексил, октил, децил, додецил, толил, ксилил, циклопентил, циклогексил. Введение O_2 в зону р-ции не предусмотрено. А. Шахов

9М286. **Гидрокрекинг в опускающемся слое катализатора.** W i l s o n R e a g a n T. Gravitating bed catalytic hydrocracking process. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2931767, 5.04.60.—Гидрокрекинг ведут в вертикальноцилиндрич. реакторе, в верх которого вводят нагретые частицы катализатора (ЧК), ЧК опускаются вниз, образуя слой. Нагретое углеводородное сырье, имеющее начальную т-ру кипения в пределах 315—455, подают вместе с H_2 в среднюю часть слоя ЧК, при этом пары сырья поднимаются вверх, а неиспарившаяся часть сырья проходит вниз вместе с ЧК. Поток H_2, нагретый до т-ры выше, чем в реакторе, вводят в низ слоя ЧК. Пары продуктов и H_2 выводят сверху реактора. Т-ру слоя ЧК регулируют так, чтобы она была 345—510° в части слоя, находящейся выше ввода сырья, и 455—595° в части слоя, находящейся ниже ввода сырья, при этом т-ра верхней части слоя ЧК должна быть не менее чем на 55° ниже т-ры нижней части слоя ЧК. Давление в реакторе 14—70 *атм*. Отработанные ЧК выводят снизу реактора и направляют в регенератор. А. Равикович

9М287. **Деструктивная гидрогенизация тяжелого нефтяного сырья.** H e m m i n g e r C h a r l e s E., M o r o e c k R o b e r t C. Hydrogenation of heavy oils. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2934492, 26.04.60.—Высококипящее нефтяное сырье (остаток перегонки нефти) подвергают деструктивной гидрогенизации путем пропускания жидкого сырья в смеси с H_2, при 245—510° и 7—140 *ати*, снизу вверх через неподвижный слой катализатора ($CoMoO_4$ или Pt на Al_2O_3) в условиях, способствующих образованию продуктов с т. кип. 205—425° (топливные масла). В верхней части реактора над слоем катализатора разделяют жидкость и газ, выводимые раздельно во фракционирующую и отпарную колонну, в которой газ служит для отпарки жидкости. Остаточную фракцию колонны рециркулируют на гидрогенизацию в смеси с сырьем. П р и м е р. Вакуумный остаток (d_{16}^{16} 1,09, начало кипения 460°, коксуемость по Конрадсону 18,3%, S 3,9%) западнотехасской нефти гидрировали описанным способом на катализаторе, содержавшем 3,4% CoO, 8,7% MoO_3 и 82,9% Al_2O_3 (остальное — потери при сгорании), в условиях: средняя т-ра 400°, давл. 42 *ати*, скорость подачи сырья 0,5 $час^{-1}$, скорость газа 15(10—24) *см/сек*, подача H_2 180 $м^3/м^3$ сырья, объемное отношение рециркулируемого остатка к сырью 1. Получено жидких продуктов 101 об.% (на сырье) при обессеривании 50% и расходе H_2 125 $м^3/м^3$ сырья. Жидкие продукты содержали (об.%) 10 фракции C_5 — 221°, 12 фракции 221—343°, 55 фракции 345—538° и 23 фракции 538°+. А. Равикович

9М288. **Способ полимеризации в присутствии жидкого фосфорнокислого катализатора.** Z a n g l o i s G o r d o n E., K e m p J a c o b D. Polymerization process employing a liquid phosphoric and catalyst. [California Research Corp.]. Пат. США 2835716, 20.05.58.—При полимеризации пропилена (I) в присутствии катализатора — 95%-ной (и выше) H_3PO_4 (т-ра 65—175°, давл. 14—127 *ати*) образуются пропиловые эфиры H_3PO_4, сильно снижающие каталитич. активность H_3PO_4. Для поддержания высокой каталитич. активности H_3PO_4 при полимеризации I, фазу H_3PO_4 после контактирования ($\leqslant$ 30, $\leqslant$ 20 мин) с I направляют на полимеризацию бутилена (т-ра 65—175°, давл. 14—127 *ати*), при контактировании ($\geqslant$ 5, $\geqslant$ 10 мин.) с бутиленом разлагаются эфиры H_3PO_4 и восстанавливается активность H_3PO_4, после чего фазу H_3PO_4 направляют обратно на полимеризацию I. П р и м е р. При полимеризации сырья, содержавшего 60 мол.% I, в присутствии конц. H_3PO_4 (т-ра 121°, давл. 56 *ати*, время контактирования 48 мин., соотношение сырье : H_3PO_4 1 : 1) конверсия I составляла 30%. При полимеризации того же сырья в тех же условиях, но с циркуляцией H_3PO_4 после 10 мин. контактирования на полимеризацию бутилена конверсия I была 85%, при этом конверсия бутилена (90%) была той же, что и при свежей H_3PO_4. Г. Б.

9М289. **Способ каталитической полимеризации.** E s m a y D o n a l d L., F o t i s P e t e r, J r W i l s o n W i l l i a m A. Catalytic process. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2881234, 7.04.59.— Процесс полимеризации олефиновых газообразных и жидких углеводородов этилена, пропилена, бутилена, изобутилена и их смесей с целью получения высокооктановых компонентов моторных топлив в присутствии р-рителя (высококипящие насыщ. или ароматич. углеводороды) и без него. Полимеризация осуществляется при 50—200° и 25—100 *ати* на катализаторах — металлах I группы, нанесенных на активированный уголь в проточно циркуляционной установке. Напр., полимеризацию пропилена проводили при 140° на катализаторе из 2 *г* металлич. Na на 10 *г* активированного угля в 100 *мл* циклогексана. Конверсия проходит на 90%, продукт полимеризации представляет собой в основном непредельные углеводороды C_6 с большим содержанием соединений разветвленной структуры. Г. Коловертнов

9М290. **Алкилирование насыщенных углеводородов.** A p p e l l H e r b e r t R. Alkylation of saturated hydrocarbons. [Universal Oil Uroducts Co.]. Пат. США 2925447, 16.02.60.—Процесс алкилирования парафиновых, изопарафиновых и циклопарафиновых углеводородов, в частности изобутана, олефинами в присутствии смешанного катализатора, состоящего из галоидометаллич. соединения (по Фриделю — Крафтсу) и Al, покрытого Fe, Co, Ni или Sn. В частности, патентуется способ алкилирования изобутана этиленом, пропиленом, бутиленом и проч. в присутствии смешанного катализатора: $AlCl_3$ и Al, покрытого Ni. Н. Богданов

9М291. **Способ производства олефинов.** M e k l e r V a l e n t i n e, S c h u t t e A u g u s t H., K o r p i K a r l J. Olefin production process. [The Lummus Co.]. Пат. США 2908625, 13.10.59.—Для произ-ва из нефтепродуктов непредельных углеводородов (C_2 — C_4) и кокса сырье, подогретое до 370—425°, направляют в испарительную колонну (ИК), в которой под давл. 1—2 *ат* отбирают легкокипящие компоненты; остаток (тяжелый мазут) подвергают при 482—510° и давл. 1,5—2,5 *ат* крекингу и коксованию. Образующиеся парообразные продукты (крекинга и коксования) поступают в ИК, на уровне ниже ввода сырья, и, в результате контакта с последним, из ИК отводят: снизу мазут, идущий на коксование, а сверху газы и широкую бензиновую фракцию; последние направляют в печь регенеративного типа, где они крекируются при 815—982° (для получения C_2H_4) или 982—1200° (для получения C_2H_2) в течение соответственно > или < 1 сек. Продукты крекинга, после резкого охлаждения, проходят через абсорбер для удаления ароматики и направляются на фракционную разгонку. С. Р.

9М292. **Коксование в псевдоожиженном слое с нагревом теплоносителя в транспортной линии.** M a r t i n H o m e r Z., J a h n i g C h a r l e s E., H e r r m a n n J o h n W. Fluid coking process using tarnsferline bur-

ner. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2868719, 13.01.59.—В процессе коксования углеводородного сырья часть псевдоожиженного материала отводится из слоя для циркуляции во внешней дисперсной фазе или в транспортной линии и возвращается в реакционный слой с целью обеспечения подачи необходимого тепла. В транспортной линии отобранный твердый материал смешивается с воздухом для сжигания на выходе или вблизи него, а не на входе. Производительность и эффективность процесса возрастают при увеличении начальной скорости горения. И. Богданов

9М293. **Получение газов, богатых водородом.** Offutt William C. Production of gases rich in hydrogen. [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2910411, 27.10.59.—Процесс произ-ва газов, содержащих $> 70\%$ H_2, состоит из стадий: получение сырого нефтяного кокса, содержащего 3—15% летучих в-в, в условиях замедленного коксования исходного сырья в псевдоожиженном слое при т-ре $< 510°$; передача сырого кокса в обжигательную печь, содержащую псевдоожиженный слой частиц нефтяного кокса при т-ре $> 650°$; удаление из этой печи потока частиц кокса из слоя и подача его в подогреватель, содержащий псевдоожиженный слой частиц кокса; введение O_2-содержащего газа в верхнюю часть подогревателя для сжигания части кокса и поднятия его т-ры до 760—1315°; перенос потока частиц кокса из подогревателя в обжигательную печь для смешения с частицами сырого кокса и нагрева их до т-ры прокаливания (650—1095°) с одновременным отводом потока прокаленных частиц кокса из этой печи; отвод газов, выделившихся в процессе прокаливания и содержащих $> 70\%$ H_2, отдельно от газов, выделившихся в процессе получения сырого кокса; рециркуляция части газов, выделившихся в обжигательной печи, через обжигательную печь для поддержания в ней твердых частиц кокса в виде псевдоожиженного слоя. Пример. Нефтяные остатки с уд. в. 1,0021 нагревали до 460° и подвергали коксованию при 457° и давл. 0,77 *ат* для получения сырого кокса. Газы, выделившиеся при коксовании, имели состав (в %): C_2+ 49,6, H_2 4,8, CH_4 36,6, H_2S 9,0. Полученный сырой кокс нагревали затем очень быстро до 1000°; выделившиеся при прокаливании газы содержали (в %): H_2 80,0, CH_4 16,5, H_2S 0,7; на 1 *т* прокаленного кокса собирали 240 *м*³ H_2. Дана схема процесса. Г. Марголина

9М294. **Совмещенный реактор-коксонагреватель.** Вахрушев И. А., Ерохин Г. С., Лившиц К. М. Авт. св. СССР 125547, 15.01.60.—Совмещенный реактор-коксонагреватель для непрерывного коксования нефтяных остатков в слое псевдоожиженного коксового теплоносителя, состоящий из цилиндрич. корпуса с распределительными решетками и циклонами, отличающийся тем, что для исключения пневмотранспорта и уменьшения высоты установки коксования аппарат разделен в верхней части вертикальной плоской или цилиндрич. стенкой на 3 зоны: зону р-ции (ЗР) с отпарной (десорбционной) секцией; зону нагрева (ЗН) коксового теплоносителя с отпарной (десорбционной) секцией и зону обмена частиц коксового теплоносителя между ЗР и ЗН. С целью предотвращения попадания газа из ЗН в ЗР и обратно отпарные секции расположены в суженной части каждой зоны и разделены на соты продольными перегородками. Для регулирования и обеспечения необходимой скорости циркуляции коксового теплоносителя между ЗР и ЗН зона обмена расположена в нижней суженной части аппарата. Приведена схема аппарата. А. Н.

9М295. **Усовершенствования в производстве электродного кокса.** Hutcheon John Malcolm. Improvements in or relating to production of carbon. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 830379, 16.03.60.—Кокс получают в результате ламинарного течения углеводородного сырья по твердой поверхности, нагретой выше т-ры его коксования. Процесс коксования протекает на поверхности раздела между твердой и жидкой фазами в тонком слое, выделяющиеся летучие в-ва проходят короткий путь в массе коксующегося материала и поэтому кокс получается плотным, с мелкими закрытыми порами. При т-ре отложения кокса $\sim 750°$ он содержит мало летучих в-в и последующую его графитизацию можно производить при быстром нагреве. Коксование производят в цилиндрич. реакторе, по оси которого проходит графитовый стержень, нагреваемый электрич. током. В начале процесса т-ру стержня поддерживают на уровне 500°, но по мере отложения кокса, во избежание неравномерной его усадки и растрескивания, т-ру можно поднимать до 1000°. Пример. Остаточный продукт реформинга с пределами выкипания 210—380° и вязкостью 25 *сст* при 20° пропускался через реактор при нагреве стержня сначала до 500°, а затем, в течение 90 мин., до 900° при давл. ~ 7 *кг/см*². Линейная скорость циркулирующего сырья 175 *см/мин*; т-ра его у входа в реактор 50°, на выходе 150—200°. За пределами реактора масло проходило через фильтр. За 90 мин. на стержне образовался слой кокса толщиной 1,5—2,0 *мм*. Для коксования можно использовать пек при давлении в реакторе ~ 40 *кг/см*². А. Шахов

9М296. **Способ непрерывной адсорбции и десорбции горючих веществ.** Gregor Milkuláš, Kachánák Štefan. Spôsob kontinuárnej adsorpcie a desorpcie horľavých látok. Чехосл. пат. 90824, 15.07.59.—По предложенному способу, применимому, напр. для очистки от CS_2 отходящих газов на з-дах по произ-ву вискозного волокна, циркулирующий в установке адсорбент (А) (активированный уголь, алюмогель или силикагель) проходит сверху вниз через цилиндрич. адсорбер, снабженный чередующимися выпуклыми и вогнутыми перфорированными полками; по выходе из адсорбера А поступает на размещенный в туннеле конвейер; туннель разделен на зоны, в которых транспортируемый А подвергается последовательно десорбции, сушке и охлаждению, после чего вертикальным транспортером подается к загрузочному бункеру адсорбера. В разгрузочный бункер адсорбера может подаваться инертный газ; отсюда же А может выводиться с помощью шнека из системы. Предусмотрены коммуникации для ввода в отдельные зоны туннеля водяного пара и инертных газов, а также для их вывода из системы. Дана схема. Я. Сатуновский

9М297. **Распределитель жидкого сырья, вводимого в движущийся слой твердых частиц.** Frellick Jacob P. Feed distributor for fluid reactants and particulate solids. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2917455, 15.12.59.—Описано устройство, применимое в процессах нефтепереработки, для равномерного распределения жидкого сырья по сечению слоя твердых частиц, движущихся вниз в вертикальноцилиндрич. реакторе. Приведена схема устройства. С. Розеноер

9М298. **Отделение нормальных алифатических углеводородов при помощи цеолитового адсорбента.** Gilmore Forrest E. Process for separating normal aliphatic hydrocarbons using zeolitic molecular sieves. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2921970, 19.01.60.—Измельченный цеолитовый адсорбент (ЦА) типа «мол. сита», адсорбирующий нормальные алифатич. углеводороды, пропускают в виде непрерывного слоя через аппарат колонного типа. В низ аппарата через распределитель вводят фракцию бензина (напр., фракция C_5 или C_6) в виде паров (с т-рой 150—260°), пары фракции после контактирования с ЦА выводят через сборник паров в верху нижней половины аппарата. При контактировании фракции с ЦА происходит удаление из фракции нормальных алифатич. углеводородов (I), адсорбируемых ЦА, и одновременно фракция смешивается с нормальным алифатич. углеводородом (II) (напр., *н*-бутан или *н*-пропан), который имел более низ-

кую т-ру кипения, чем фракция, и был адсорбирован ЦА в верхней половине аппарата. II отделяют затем от фракции, из которой удалили I, перегонкой. II применяют для подъема потока ЦА, выходящего из низа аппарата, по газлифтной трубе на верх аппарата и для десорбции I из ЦА, для чего пары II вводят через распределитель в низу верхней половины аппарата и выводят через сборник в верху аппарата, получая при этом смесь I и II, которую разделяют перегонкой. По варианту адсорбцию I из фракции производят в верхней половине аппарата, десорбцию I из ЦА — в нижней половине. Приведены схемы аппарата и процесса.

А. Равикович

9М299. Гидроочистка масел и их последующая тепловая стабилизация. Fear James Van Dyck. Hydrofining followed by heat stabilizing. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2928787, 15.03.60.—Минеральное смазочное масло подвергают гидроочистке, после чего, с целью удаления коррозийных сернистых соединений, масло подвергают тепловой обработке путем пропускания потока жидкого масла при 230—345° через емкость (преимущественно через колонну сверху вниз), снабженную устройством для деления потока на части, напр. несколькими перфорированными перегородками или насадкой, благодаря чему предотвращаются токи в жидкости под действием тепла. Время пребывания масла в емкости $\geqslant$ 5 мин. В результате тепловой обработки нелетучие коррозийные сернистые, соединения, присутствующие в масле после гидроочистки, превращаются частично в некоррозийные соединения и частично в H_2S, который удаляют из обработанного масла продувкой, после чего масло выдерживает испытание ASTM на коррозию медной пластинки в течение 3 час. при 100°.

А. Равикович

9М300. Способ переработки нефтяных остатков с применением каталитически активных твердых материалов. Glinka Carl. Verfahren zur Aufbereitung von Erdölrückständen vermittels katalytisch wirkender Feststoffe. Пат. ФРГ 1052031, 20.08.59.—При обработке нефтяных остатков или бедных моторным топливом нефтей сырье контактируют с нагретым каталитически активным материалом (КАМ). В качестве КАМ применяют влажные содержащие битумы твердые топлива или горючие сланцы, вводимые во влажном или сухом состоянии в поток сырья, нагретого до ~400° под давл. ~30 *ат*. Масляные составляющие, находящиеся в КАМ, при нагревании переходят в жидкое состояние, а КАМ, после того как объем пор, занимаемый влагой заполняется подаваемым на переработку сырьем, отделяют и пропускают в камеру, находящуюся под давл. 0,5 *ат*, где нагревают до $\geqslant$500°, причем сырье, заключающееся в порах КАМ, превращается в ценные углеводороды. Подвергаемое переработке сырье можно в одить в процесс потоком, а измельченный КАМ можно подавать при помощи сырья (с рециркуляцией его). Установка оснащена гидроциклоном для отделения КАМ, после которого КАМ поступает через шлюзовый затвор в реактор. Реактор, в который вводят КАМ, снабжен приспособлениями, которые разделяют поступающий КАМ на мелкие порции и регулируют время пребывания его в реакторе. Приведена схема установки. Н. Гаврилов

9М301. Контактная очистка минеральных масел отбеливающей глиной при высоких температурах. Holm Le Roy W. Contact filtration of lubricating oils at high temperatures. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2931771, 5.04.60.—Брайтсток или деасфальтированное остаточное масло, имеющие вязкости 28—39 *сст* при 99°, очищают до кислотного числа (КЧ) $\leqslant$ 0,03 путем контактной очистки при 310—315° в течение 0,25—1 часа с измельченным монтмориллонитом (I), содержащим 75% SiO_2, 17,5% Al_2O_3, 4,5% MgO и 1,4% Fe_2O_3, в кол-ве 3,3—13 *кг* на 1 $м^3$ масла, при этом контактирование производят в отсутствие воздуха и водяного пара и во время контактирования из I удаляют связанную воду продуванием смеси I и масла инертным газом (N_2) или при помощи вакуума. Так, 400 *мл* мид-континентского деасфальтированного масла (КЧ 1,64, цвет NPA 8+, вязкость 39 *сст* при 99°, S 1,23%) смешивают с 8% I (торговая марка «Filtrol X-466»), смесь, при перемешивании и пропускании через нее 1 *л* N_2 в 1 мин., нагревают до 315° и затем фильтруют при ~250°, получают очищ. масло с КЧ 0,03 и цветом NPA +5. При очистке того же масла в тех же условиях составом 90% Al_2O_3 + 1% SiO_2 + 9% MoO_3, бокситом, составом 6,7% Ag + 11% MoO_3 на Al_2O_3, аттапульгитом или составом 5% SiO_2 + 95% Al_2O_3 очищ. масла имели КЧ соответственно: 0,03; 0,40; 0,36; 0,72; 0,12.

А. Равикович

9М302. Очистка нефтепродуктов. Annable Weldon G., Jacobs William L. Refining process. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2936281, 10.05.60.—Для обесцвечивания очищ. смазочных масел и парафинов без существенного изменения других физ. характеристик эти материалы контактируют с ~450 $м^3/м^3$ H_2 при 230—340° (260°), давл. 7 *ати* и объемной скорости 1,3 в присутствии катализатора, состоящего из Al_2O_3, пропитанного ~9 вес.% MoO_3 (на всю массу катализатора). Катализатор получают осаждением $Al(OH)_3$ из $Al_2(SO_4)_3$, диспергированием $Al(OH)_3$ в р-ре молибдата аммония с последующим нагреванием последнего до 450—510°, в результате чего он разлагается с выделением MoO_3.

И. Берлин

9М303. Повышение индекса вязкости и окислительной стабильности смазочного масла. Jezl James L. Viscosity index and oxidation stability of lubricating oil. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2928788, 15.03.60.—Минеральное масло подвергают 1-й экстракции селективным р-рителем (СР), экстрагирующим моноциклич. (I) и полициклич. (II) углеводороды, и рафинат подвергают 2-й экстракции при применении СР, содержащего I и II, извлеченные при 1-й экстракции, но имеющего соотношение II : I более высокое, чем оно имелось в экстрактной фазе 1-й экстракции, благодаря чему в рафинате 2-й экстракции увеличивается соотношение II : I, что улучшает его окислительную стабильность, СР для 2-й экстракции, содержащий повышенное соотношение II : I, можно получить охлаждением экстрактной фазы 1-й экстракции и удалением отделившегося при этом масляного слоя с повышенным содержанием I. Так, масло с вязкостью ~4 *сст* при 99° экстрагировали фурфуролом при 93°, получили экстрактную фазу с соотношением II : I, равным ~2 : 1, экстрактную фазу охладили до 38° и удалили нижний, масляный слой оставшейся экстрактной фазой, имевшей соотношение II : I ~3 : 1, экстрагировали рафинат при 38°.

А. Равикович

9М304. Способ отделения твердых веществ, диспергированных в органической жидкости. Courtel, Salomon. Procédé de séparation des solides dispersés dans une phase liquide organique pouvant éventuellement contenir des traces d'eau. [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1216228, 22.04.60.—Предлагаемый способ особенно пригоден при депарафинизации масел, для очистки от твердых частиц отработанных смазочных и электроизоляционных масел (при этом содержащиеся в маслах присадки не удаляются) и для вывода частиц катализатора из продуктов каталитич. крекинга. Способ заключается в смешении органич. жидкости (ОЖ), в которой содержатся твердые частицы и могут присутствовать следы воды, со стабильной эмульсией (СЭ) типа масло в воде (1—5 об. % СЭ на ОЖ). СЭ получают эмульгированием в дистил. воде водонерастворимого сложного эфира полиалкиленгликоля, политиогликоля, жирной к-ты или поликарбоновой к-ты, при этом эфир должен быть высокой чистоты, содержать $\leqslant$ 0,0001% загрязнений (содержание эфира в ЭМ 8—10%). Пригодным эфиром является дирицинолеат полиэтиленгликоля (I), приго-

товленный из полиэтиленгликоля с мол. в. 400. Твердые частицы легко удаляют из смеси ОЖ с СЭ фильтрацией, центрифугированием или отстоем, что объясняется адсорбцией эфира на поверхности частиц с вытеснением других адсорбированных в-в и увеличением объема мелких частиц благодаря их набуханию в присутствии воды. Пример. 100 объемн. ч. отработанного дизельного масла, содержавшего детергентную присадку и имевшего зольность 1,28%, хорошо перемешали при ~20° с 1 объемн. ч. СЭ, содержавшей 10% I, и смесь центрифугировали 10 мин. при 3000 об/мин, получили 98% очищ. масла, не содержавшего твердых частиц и имевшего зольность 1,19% (характеризует содержание детергентной присадки) против 1,23% свежего масла. А. Равикович

9М305. **Способ селективного извлечения стирола из сырой бензольной фракции.** Procházka Jiří. Způsob selektivní isolace styrenu z nerafinovaných benzenových frakcí. Чехосл. пат. 89975, 15.05.59.—По предложенному способу стирол осаждают ацетатом Hg и полученное соединение разлагают водяным паром. В примере к 100 *мл* сырой ксилольной фракции с т. кип. 135—172° добавили при нагревании 40,2 *г* ацетата Hg, растворенного в 200 *мл* CH_3OH, и 200 *мл* воды (при взбалтывании). После нейтр-ции смеси р-ром KOH прибавили 70 *мл* насыщ. р-ра NaCl и смесь подвергли перегонке с водяным паром. Я. Сатуновский

9М306. **Способ регенерации отработанных масел.** Procédé de récupération des huiles usées. [Soc. Lorraine de Laminage Continu Sollac.]. Франц. пат. 1215255, 15.04.60.—Для регенерации пальмового масла, содержащего после длительной смазки прокатных станов 10—20% Fe, применяют обработку к-той (HCl или H_2SO_4) с добавлением 0,2—2% поверхностноактивного в-ва, напр. соли первичных аминов с длинной алифатич. цепью или полиоксиэтиленового эфира алкилфенолов (товарные препараты), что улучшает дисперсию масла в к-те, увеличивая поверхность контакта. Пример. 5 *т* отработанного пальмового масла с 35—45% воды и 10—20% Fe обработаны в течение 12 час. при перемешивании и т-ре ~90° 3 *т* 15%-ной HCl с 1% поверхностноактивного агента. После отделения водн. слоя обработка повторена р-ром HCl с 0,5% того же агента. После отделения к-ты и промывки водой масло содержало 0,05—0,2% Fe. Без добавления указанного агента требовалось ~10 дней для достижения аналогичного результата. Е. Покровская

9М307. **Пластичная композиция для дорожного строительства.** Cobb Charles E. Plastic paving composition. [John A. Rush, George H. Hodges, Alexander Brest]. Пат. США 909440, 20.10.59.—Указанная композиция состоит из продукта р-ции смеси следующих ингредиентов (вес.%): 72—87 (77) минер. наполнителя (гранита и песка); 4—6,5 (5,5) битума с пенетрацией 85—100; 7—15 водн. р-ра $MgCl_2$ 18—38° (22°) Bé; 2—15 (7) прокаленного $MgCO_3$. И. Берлин

9М308. **Мастичные покрытия, содержащие волокнистый материал.** Schulz Joseph F. Fibrated mastic coatings. [The Patent and Licensing Co.]. Пат. США 2927038, 1.03.60.—Смешивают ~25 вес.% асбестового волокна с битумом, формуют материал в виде тонкого полотна, на которое затем наносят дополнительно асбестовое волокно в кол-ве до 68 вес.% от веса всего материала и прокатывают, поддерживая т-ру полотна выше т-ры размягчения битума. Затем на полотно наносят зернистый посыпочный материал. В варианте патента указана возможность нанесения такого покровного материала на кровельный картон, после формования покровного слоя наносят слой эмульсии битума с глиной и впрессовывают зернистую посыпку. Если изготовляют безосновный материал, то часть асбеста, накладываемого на полотно, должно быть длинноволокнистой. Таким способом получают огнестойкий кровельный материал. И. Руденская

9М309. **Ингибитор полимеризации ацетилена.** Sarabia Oscar A. Polymerization inhibitor. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2915138, 2915140, 2915141, 2915142, 1.12.59.—При выделении ацетилена (I) путем сорбции р-рителями из газовых смесей, получаемых в произ-ве I из других углеводородов различными методами (дуговым, термич. деструкции, частичного окисления)—на стадии выделения I из насыщ. р-рителей путем повышения т-ры и снижения давления происходит полимеризация (II) некоторых соединений (диацетилен и др.) и накопление в р-рителе и аппаратуре твердых продуктов II, что усложняет технологию процесса, вызывая необходимость удаления продуктов II. В целях предупреждения накапливания продуктов II в р-рителе и аппаратуре используют для сорбции I — N-метилпирролидон (III) и вводят в него хинон, смесь метиленовой сини и гидразина (1 : 1) (пат. 2915140), нитрофенолы: *о*-, *п*-мононитрофенолы, ди- и тринитрофенолы (пат. 2915141), смеси метиленовой сини и уротропина (1 : 1) (пат. 2915142) в кол-ве 0,01—5,0 предпочтительно 0,1—1,0 вес.% от р-рителя. Кроме III могут быть использованы и др. р-рители I, не реагирующие с ингибитором, напр. бутиролактон. Ингибитор можно вводить в р-ритель непосредственно или в виде р-ров. Действие ингибитора мало снижается при многократном использовании р-рителя. Пример. В лабор. опытах с производственным газом, полученным из реактора для окисления метана, введение в III 0,5 вес.% хинона снизило II на 46%. При введении в III хинона в кол-ве 0,5% в производственной установке прекратилось обычно наблюдавшееся накапливание полимеров в р-рителе и аппаратуре. А. Шахов

9М310. **Присадка к этилированным бензинам.** Bartleson John D., Faris Robert B., Jr. Boric acid-diol-alcohol additive and liquid leaded motor fuel containing same. [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2929695, 22.03.60.—Для повышения стабильности при хранении в присутствии влаги воздуха к этилированному бензину, содержащему от 0,01 до 0,045 вес.% H_3BO_3, добавляемой для уменьшения нагарообразования, рекомендуется прибавить 0,1—0,5% неароматич. диола с 4—8 атомами C и от 0,5 до 5% одноатомного спирта, содержащего не менее 5 атомов C. Пример. В бензин, содержавший 0,04% H_3BO_3, было добавлено 0,1% 2-метил-2,4-пентадиола и 1,25% изопропанола. После выдержки в течение 90 час. в атмосфере, насыщенной водяными парами в бензине, сохранилось 89% всей ранее введенной борной к-ты. Когда к бензину, содержавшему 0,014% H_3BO_3, было добавлено только 2% изопропанола, то уже после 18 час. в тех же условиях сохранилось только 32% исходной к-ты. Приведены данные, иллюстрирующие влияние указанных присадок на нагарообразование и антидетонационные свойства бензина. С. Розенфельд

9М311. **Топливо для двигателей внутреннего сгорания.**—Kohlenwasserstoff — Treibstoff für Explosions- und Dieselmotoren. [Torrimetal Trust Reg.]. Австр. пат. 210544, 10.08.60.—Предложены топливные композиции для двигателей с искровым зажиганием и дизелей, содержащих в растворенном состоянии (напр., в виде нафтенатов) соединения Cu, Zn или Pb в кол-ве (*мг/л*) 0,5—15 Zn, 0,5—25 Cu и двойное кол-во Pb против суммарного содержания Cu и Zn, причем общее кол-во Cu, Zn и Pb составляет 3—200, а также бромированные и (или) хлорированные углеводороды в кол-ве, соответственно на 10—100 и 20—200% превышающем необходимое для образования соответствующих галогенидов металлов. В примерах применялись р-ры нафтенатов в бензине с содержанием (*г/л*) Pb 58,8, Cu 13,6, Zn 28,8. Смешивали р-ры (*мл*) 50 Pb, 25 Cu, 25 Zn и 3 C_6H_5Br и добавляли к 100 *л* моторного неэтилированного бензина. При испытании на двигателе Фиат-1100 после 20 час. работы при 2500—3000 об/мин. наблюдалось по-

вышение мощности от 30 до 31 *л. с.* (по сравнению с двигателем, работавшим без добавки) и сокращение расхода топлива с 246 *г/л.с./час* до 231 *г/л.с./час*. В выхлопных газах снизилось содержание CO и повысилось содержание CO_2. Улучшилось сгорание и повысилась мощность, увеличилась компрессия без появления детонации. А. Некрасов

9М312. **Антидетонационные композиции.** Gilbert Lewis F. Casoline fuel. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2866695, 30.12.58.—В патентуемый состав входит: $(C_2H_5)_4Pb$ (0,14—1,66 *г/л*), половина теоретич. кол-ва Br-алкилсоединения, теоретич. кол-во Cl-алкилсоединения, и три-алкил, или арил-, или циклоалкилзамещ. сернистый Р, с 3 до 30 атомов С в молекуле, и в таком кол-ве, чтобы соотношение P : Pb соответствовало 0,1—1,6 : 3. В качестве $R_1R_2R_3$ в ф-ле $S{=}P(R_1)(R_2)(R_3)$ указаны метил-, этил-, пропил-, изопропил, бутил-, фенил-, 2-этилгексил-, диметилфенил-, циклогексил-, диэтилциклогексил- и другие радикалы. При испытании на одноцилиндровом моторе число преждевременных вспышек, вызываемых самовспышкой, снизилось в присутствии 0,1% теоретич. кол-ва трифенилзамещ. сернистого фосфора на 63%. С. Розенфельд

9М313. **Улучшение моторного бензина путем добавления органического соединения, содержащего азот и бор.** Werkwijze voor het bereiden van een vloeibare brandstof met verbeterde eigenschappen voor inwendige-verbran-dingsmotoren door aan een motorbrandstof een organische, stikstofen boriumhoudende stof toe te voegen. [N. V. de Bataafsche Petroleum Meatschappij]. Гол. пат. 93214, 15.01.60.—К моторному бензину с целью улучшения его горения в двигателе (октановой характеристики) добавляют 0,05—0,11 *г/л*, считая на B, замещ. боразола ф-лы YNB(X)N(Y)B(X)N(Y)BX (I), где X = H или 1-валентная группа, которая может содержать только H, C и N и соединена с атомом B боразола через атом C или атом N, группа содержит ⩽ 10 атомов C; Y обозначает 1-валентную группу, которая может содержать только H, C и N и соединена с атомом N боразола через атом C, группа содержит ⩽ 10 атомов C. Общий мол. вес всех групп X и Y в одной молекуле I ⩽ 500 (125—300). I должен иметь т. кип. ⩽ 500°. Как I применяют, напр., N-три-2-пропилборазол. Н. Богданов

9М314. **Углеводородные композиции.** Wilhelmsen Paul C. Hydrocarbon compositions. [Shell Oil Co.]. Пат. США 2934415, 26.04.60.—Топливо для двигателей внутреннего сгорания, в частности для авиационных турбин, состоит из углеводородного дистиллята, кипящего в пределах 30—315°, и $1 \cdot 10^{-7}$ — 0,001 вес.%. пылевидной неорганич. кристаллич. соли, напр. AgJ, $CaCO_3$ или PbJ_2 со средним размером частиц ⩽ 1 μ (0,5 μ). Из примера видно, что введение в авиабензин различных кол-в PbJ_2 (приготовляемого из 0,25 *г* J_2 в 100 *мл* C_6H_{14} и 1 *мл* ТЭС в 500 *мл* *изо*-C_8H_{18}) в указанных пределах предотвращает забивку топливного фильтра двигателя кристаллами льда. И. Берлин

9М315. **Композиции моторных топлив, не дающие кристаллообразования при работе двигателя в условиях низких температур и высокой влажности.** Cantrell Troy L., Peters John G. Non-stalling gasoline fuel compositions. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2920944, 12.01.60.—При использовании бензина, содержащего большое кол-во легколетучих компонентов, в двигателе внутреннего сгорания в холодных и влажных условиях наблюдается глушение двигателя, часто вследствие выделения кристаллов льда и образования твердых гидратов углеводородов. Патентуется введение в топливо 0,005—0,01 вес.% соли морфолина и олеиновой к-ты, значительно снижающей тенденцию топлива вызывать глушение двигателя. Олеат морфолина может добавляться в топливо как таковой, в виде р-ра в этаноле, метаноле, бутаноле, бензоле, толуоле, керосине, минер. масле и т. д., а также в смеси с антиокислительными, антикоррозийными присадками, ингибиторами и красителями. Хорошие результаты дает добавление к топливу одновременно с олеатом морфолина 0,25—0,75 об.% легкого смазочного масла с вязкостью 10—110 *сст* при 38°. Л. Свирида

9М316. **Углеводородные топлива с улучшенными антидетонационными свойствами.** Sandy Charles A., Werntz James H. Hydrocarbon fuels having improved antiknock properties. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2935973, 10.05.60.—Топливо для двигателей внутреннего сгорания, содержащее 0,01—12 (0,01—5) *г/л* Li-соли третичной карбоновой к-ты (кроме карбоксила радикал к-ты состоит только из C и H), напр. 1,2,2,3-тетраметилциклопентанкарбоновой к-ты, 2,2-диметилпропионовой к-ты и до 1,5 *мл* ТЭС/*л*. Топливо подают в камеры сгорания цилиндров при давл. < 1 *ат* — > 1 *ат*, а указанную соль вводят в момент зажигания топлива. Пример. К 2-м образцам бензина, содержащего 0,75 *мл/л* ТЭС и 38 *мл/л* целлозольва в качестве солюбилизирующего агента и имеющего сортность 98 при испытаниях в мягких условиях и 80 — в жестких условиях, прибавляют соответственно 0,85 и 1,7 *г/л* Li-соли 1,3-диметилциклобутанкарбоновой к-ты, в результате чего сортность повышается до 104—112 при испытаниях в мягких условиях и до 88—97 — в жестких. И. Берлин

9М317. **Углеводородные топлива с улучшенной детонационной стойкостью.** Sandy Charles A., Werntz James H. Hydrocarbon fuels having improved antiknock properties. [E. I. du Pont Nemours and Co.]. Пат. США 2935975, 10.05.60.—Углеводородное топливо типа бензина для двигателей внутреннего сгорания, содержащее Li-соль ациклич. разветвленной карбоновой к-ты, карбоксигруппа которой присоединена к метиленовой группе в алифатич. радикале, в кол-ве 0,001—0,5 (0,01—0,25) Li на 1 *л* топлива и ⩽ 1,5 *мл* ТЭС/*л*. Указанную соль вводят в камеру сгорания в момент зажигания топлива. Пример. К образцу бензина, содержащему (об.%) 34 насыщ. углеводородов, 30 олефинов и 36 ароматич. углеводородов, прибавляют 0,75 *мл/л* ТЭС и 4 об.% спирта, получают топливную смесь с сортностью 110 при испытаниях в мягких условиях. После прибавления 3-метилбутирата Li (0,06 *г* Li/*л*) сортность топлива повышается до 118, а при прибавлении Li-соли 3,5,5-триметилгексановой к-ты (0,06 *г* Li/*л*) сортность топлива 117. И. Берлин

9М318. **Ингибиторы ржавления для нефтепродуктов.** Cantrell Troy L., Peters John G. Anti-corrosion compositions and mineral oil compositions containing the same. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2934500, 26.04.60.—Ингибитор ржавления для нефтяных топлив и масел состоит из смеси следующих 2 компонентов: 1) маслорастворимый алифатич. амин $C_8 - C_{18}$, преимущественно нормального строения; 2) нейтр. продукт присоединения окиси алкилена $C_2 - C_4$ к диалкилортофосфорной к-те, в которой алкилы содержат по 5—8 атомов C. Весовое отношение 1-го компонента ко 2-у от 1 : 50 до 1 : 1. Для лучшего действия рекомендуется иметь pH ингибитора 7—7,5. Пригодным 2-м компонентом является, напр., продукт присоединения окиси пропилена к ди-(3-метилбутил)-ди-(октил)- (из октанола оксо-синтеза) или 3-метилбутил-2-этилгексилортофосфорной к-те. Ингибитор можно добавлять к нефтепродуктам в кол-ве 0,01—0,5 вес.%. Пример. 1 моль P_2O_5 постепенно добавляют к 4 молям 3-метилбутанола при т-ре смеси ⩽ 49°, затем смесь нагревают до 127°, пока не растворится весь P_2O_5. К полученной ди-(3-метилбутил)-ортофосфорной к-те при ~20° добавляют частями 6 молей окиси пропилена через обратный холодильник, происходит немедленная экзотермич. р-ция, получают продукт присоединения, состоящий главным образом из (2-окси-4,7-диокса-5,8-ди-

метил)-ди-(3-метилбутил)-ортофосфата. Для получения ингибитора 20 вес. ч. продукта присоединения смешивают с 1 вес. ч. амина, полученного из кокосового масла, получают прозрачную жидкость с вязкостью 24 *сст* при 38°. Добавление 0,036% ингибитора защищает от ржавления стальной стержень, находящийся в перемешиваемой смеси бензина и 10% дистил. воды 4 часа при 27°. При таких же испытаниях бензина без ингибитора и бензина, содержащего 0,04% указанного амина, стержень ржавел соответственно на 1—5% и 6—25%. А. Равикович

9M319. **Ингибитор ржавления для моторных топлив.** Barusch Maurice R., Fontana Beppino J. Rust inhibited fuels. [California Research Corp.]. Пат. США 2929696, 22.03.60.—Как ингибитор ржавления к бензину, дизельному топливу или другому моторному топливу добавляют 0,0005—0,025% смеси из 5—25 ч. олеиновой к-ты и 1 ч. полигликоля ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_x$-$[CH_2CH(CH_3)O]_yH$ (I), где R — алифатич. радикал C_1—C_{18}, напр. октадецил, бутил или лаурил; сумма *x* и *y* равна 14—25. Так, при испытании на ржавление по методу ASTM D = 665, в течение 20 час. при 38°, керосина в присутствии синтетич. морской воды, образец стали полностью покрывался ржавчиной, тогда как при добавлении в керосин 0,01% олеиновой к-ты и 0,0001% I, в котором $R = C_4H_9$, образец после испытания был чистым, добавление одной олеиновой к-ты не устраняло ржавление. А. Равикович

9M320. **Добавки к дизельным топливам.** Barusch Maurice R. Fuels for compression-ignition engines. [California Research Corp.]. Пат. США 2930681, 29.03.60.—Предложена добавка к дизельным топливам, предотвращающая ржавление, возникающее при высоких рабочих т-рах в двигателе, в присутствии воды в топливе. К базовому углеводородному топливу с пределами выкипания 173—400° добавляют смесь 2,5—10 вес.‰ NH_4-соли алкиларилсульфоновой к-ты, состоящей из алкилбензолсульфоновой к-ты и алкилнафталинсульфоновой к-т, с мол. в. 400—600 и 200—400 вес.%-растворимого в топливе полиалкиленового эфира, напр., моноалкилфенола, имеющего 9—18 атомов С в алкиле и 4—7 оксиалкиленовых групп с 2—4 атомами С в полиоксиалкиленовой части молекулы. А. Некрасов

9M321. **Способ и устройство для гидрирования окиси углерода в присутствии спекающихся железных катализаторов, содержащих медь.** Rottig Walter, Schaller Paul. Verfahren und Vorrichtung zur Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung kupferhaltiger Eisen-Sinterkatalysatoren. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат ФРГ 1061306, 24.12.59.—Предлагается способ гидрирования CO при т-ре 150—350° и давл. 1—200 *ат* в присутствии спеченных Fe-катализаторов (КТ), содержащих ⩾ 5, предпочтительно > 15% Cu, считая на Fe. Для приготовления КТ применяется по возможности тонкий порошок окислов Fe и Cu с величиной зерна < 100 μ или < 10 μ, которые при т-ре < 350° или < 300° при скорости газа > 50 *см/сек* восстанавливают в печи синтеза и формуют. При приготовлении КТ часть компонентов добавляют в виде солей, напр. нитритов, нитратов или перборатов. Устройство для осуществления предложенного способа представляет собой трубки синтеза со стационарным КТ длиной минимум 5 *м* (10—15 *м*) и диаметром предпочтительно > 15 *мм*. Порошок Fe_2O_3 с зернением от 1 до 5 μ, а также порошок CuO с зернением ~10 μ перемешивают с небольшим кол-вом воды и K_2CO_3 до образования пасты. Кол-во щелочи, считая на K_2O, составляет 1% от Fe. Соотношение Fe : Cu = = 10 : 1,7. Пасту формуют во вращающемся барабане в зерна величиной от 1 до 2 *мм*, просушивают и при т-ре ~1250° в течение 1 часа подвергают спеканию в токе воздуха. Спеченные зерна восстанавливают при 320° в течение 7 час. смесью H_2 и N_2 (3 : 1), при линейной скорости 1,4 *м/сек*. При гидрировании CO с этим КТ при 20 *ати*, 218° и нагрузке 200 *л* водяного газа на 1 *л* катализатора/час без циркуляции, степень превращения $CO + H_2$ составляет 61,5%. Выход продуктов (%), выкипающих > 320°, составляет 13 от суммы жидких продуктов. Фракции C_5 — C_{10} и C_{11} — C_{18} содержат 14 олефинов. Кроме того, в бензиновой фракции содержится ~21 спиртов и 2 эфиров, а во фракции C_{11} — C_{18} соответственно 12 и 4. Б. Энглин

9M322. **Алкилирование.** Smith Randlow. Alkylation process. [Texaco Inc.]. Пат. США 2935543, 3.05.60.—*н*-C_4H_{10} подвергают изомеризации, полученную смесь *н*-C_4H_{10} с *изо*-C_4H_{10} контактируют с селективным адсорбентом, адсорбирующим неизомерные углеводороды (*н*-C_4H_{10}), *изо*-C_4H_{10} в смеси с непредельными углеводородами, напр. C_3H_6, направляют в зону алкилирования и получают алкилат, непрореагировавший *изо*-C_4H_{10} и *н*-C_4H_{10}. Часть *изо*-C_4H_{10} возвращают в зону алкилирования, *н*-C_4H_{10} отделяют и используют для десорбции адсорбированного он-C_4H_{10} из адсорбента, полученный *н*-C_4H_{10} возвращают в ступень изомеризации. Полученный алкилат применяют в качестве высокооктанового моторного топлива или топливного компонента. Приведена схема. И. Берлин

9M323. **Способ инициирования горения самовоспламеняющимися смесями.** Webb William P. Autoignition method. [California Research Corp.]. Пат. США 2823515, 18.02.58.—Изобретение относится к топливной смеси, органич. часть которой характеризуется самовоспламенением при смешении с окисляющими агентами и к способу инициирования и поддержания горения путем применения этих смесей. Органич. компонентом смеси являются продукты конденсации (ПК) низкомолекулярных аминов с альдегидами и меркаптанами общей ф-лы $R_nN(RRCSR)_{3-n}$, где R — органич. радикал и *n* — число от 0 до 2. ПК эффективны по отношению к окислителям: конц. азотной к-те (от 95 до 100%), которая может содержать добавки как ускоряющие самовоспламенение, так и снижающие т-ру замерзания, а также (некоторые низкомолекулярные ПК) с 90% H_2O_2 и (все низкомолекулярные ПК) жидкой N_2O_4. При применении в двигателе смесь должна содержать от 85 до 95% от стехиометрич. кол-ва окислителя, требуемого для полного сгорания органич. компонента в воду, CO_2 и SO_2. При применении в качестве инициатора воспламенения соотношения компонентов составляют от 1 : 5 до 5 : 1. Наиболее короткими периодами задержки воспламенения (< 50 мсек) при т-рах от —40° до —70° обладают: диметиламинодиметилсульфид, диэтиламинометилэтилсульфид, ди-(этилтиометил)-этиламин и три-(этилтиометил)-амин. Добавление к ПК низкомолекулярных меркаптанов (2-пропилмеркаптанбутилмеркаптан) в кол-ве от 20 до 40% дает смеси с хорошими свойствами, иногда лучшими, чем у исходных компонентов. Приведены данные по физ. свойствам и характеристикам самовоспламенения 30 соединений типа ПК. З. Саблина

9M324. **Новые улучшенные газообразующие композиции.** Harper Aubrey Edward, Grigor James, Cooke Edward Graham. New and improved gas-producing compositions. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ пат. 824112, 25.11.59.—Предложены композиции, содержащие в основном нитрат NH_4, способные к саморазвивающейся без детонации р-ции газообразования, в которые входят небольшие кол-ва (1—10%) соединений Fe, Co, Ni, Cr и др. Спрессованные заряды композиции, содержащей (ч.) 6 нефтяного парафина, 92 смеси нитрата NH_4 и нитрата K в отношении 9 : 1, 2 бихромата NH_4 и *x* оксалата Fe, были помещены в условия саморазвивающейся р-ции газообразования под разными постоянными давлениями в сосуде, оборудованном дыхательными клапанами. Измерялась скорость горения при разных давлениях. Величины логарифмов для каждого рабочего давления откладывали по величине логарифма соответствующей скорости горения. По наклону каждого прямого отрезка составленного гра-

фика получают значения *n*-показателя экспоненты давления для каждого прямого отрезка графика. Эффект увеличения конц-ии оксалата Fe в составах показан в таблице, в которой сопоставлена конц-ия оксалата Fe и соответствующая величина *n* при условном рабочем давл. 28 *ат*. Г. Марголина

9М325. **Способ введения водорастворимых солей в гранулированное ракетное топливо.** Mulqueeny Thomas J., Clark John D. Incorporation of water soluble salts in propellent powder. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2889216, 2.06.59.—Водорастворимые соли вводятся в гранулированное ракетное топливо суспендированием их в нитроцеллюлозном лаке (I) с последующим прибавлением полученной смеси к водн. р-ру Na_2SO_4. Пример. 300 *г* Na_2SO_4 растворяли в 3 *кг* воды при перемешивании и нагревании при 55°, после чего к р-ру добавляли суспензию, содержащую (в *г*) 25 I, 540 $C_2H_5OOCCH_3$ и 150 KNO_3; дополнительно прибавляли 95 I и т-ру поднимали до 70°. Смесь перемешивали (капельки лака находились в суспензии во взвешенном состоянии), т-ру повышали для отгонки р-рителя, в результате чего получали 176 *г* мелкозернистого гранулированного топлива с содержанием KNO_3 31,1%. А. Нагаткина

9М326. **Эмульсионное моторное топливо.** Weeks Lloyd E. Emulsified motor fuel. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2920948, 12.01.60.—Предметом изобретения является эмульсионное водно-углеводородное моторное топливо, приготовляемое с использованием воды любого качества, без предварительной очистки ее от солей жесткости, посредством добавления эмульгаторов. Углеводородной основой топлива могут служить парафиновые или нафтеновые фракции, кипящие в температурных пределах, характерных для моторного топлива; для реактивных двигателей — это смесь бензина и керосина, для поршневых двигателей — авиационный бензин обычного типа; кол-во топлива в смеси 8—50 вес.%. Эмульгатор добавляется в кол-ве 0,5—5,0 (предпочтительнее 1,0—2,5) вес.%. В качестве эмульгаторов используются полиэтеноксипроизводные алкилфенола с 6—9 этеноксигруппами ($-C_2H_4O-$) на один алкилфенольный радикал и содержанием 8—15 атомов С в алкиле, напр., этеноксидодецилфенольный и этеноксинонилфенольный продукты, содержащие в среднем соответственно 7,2 и 6,82 этеноксигрупп на алкилфенольный радикал. Л. Свирида

9М327. **Зажигательные топлива.** Bauer Eldon E., Broughton Geoffrey. Incendiary fuels. [United States of America as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2922703, 26.01.60.—Для использования в бомбах, ручных гранатах, артиллерийских снарядах и огнеметах предлагаются гелеобразные зажигательные топлива, состоящие из бензина или керосина, загущенных металлич. мылами. Для защиты этих топлив от разрушающего влияния хим. реагентов предлагается вводить в них 1—2 вес.% силикагеля с крупностью зерен < 28 меш при содержании в нем влаги $\leqslant 6\%$. В. Зрелов

3М328. **Снижение количества углеродистых отложений в двигателе.** Stuart Archibald P. Carbon deposit reduction. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2935476, 3.05.60.—Для уменьшения кол-ва углеродистых отложений в камере сгорания предлагается композиция, состоящая из углеводородной фракции нефти, напр. бензина, дизельного топлива или смазочного материала и 0,05—5 (0,1—2) вес. % BaO_2, SrO_2 либо их смеси. И. Берлин

9М329. **Дистиллятные нефтетоплива с присадкой, препятствующей помутнению.** Craig Wilmot W., Fisher Earl E. Distillate fuel oils inhibited against haze formation. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2852353, 16.09.58.—Для предупреждения помутнения нефтетоплив при наличии в них влаги к топливу добавляют $\geqslant 0{,}025$ об.% смеси из (вес.%) 1,25—15 триэтаноламина, 3,75—45 олеиновой к-ты (соотношение этих ингредиентов должно быть $> 1:1$), 0,1—3 вес.% соли аминов кислот кокосового масла с 3-метилбутил-2-этилгексил-орто-фосфорной к-той. Применимы также соли других алкилфосфорных к-т с алкилами $C_3 - C_8$ с другими аминами C_8, C_{12}, C_{18} (вес.%) 0,9—22 соли растворимых в масле нефтяных сульфокислот и 15—94 бутанола или монобутилового эфира этилен или диэтиленгликоля. Е. Покровская

9М330. **Обезвоживание углеводородных жидкостей.** Davis Harold. Process and apparatus for dehydrating hydrocarbon oils. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2930749, 29.03.60.—Углеводородную жидкость (I), имеющую давление пара ниже 0,014—0,035 *ат* при 52—80° (напр., топливо), обезвоживают путем пропускания струи I, нагретой до 52—80°, с большой скоростью через эжектор, благодаря чему в эжектор засасывается атмосферный воздух и смешивается с I. Смесь I с воздухом затем разделяют отстоем в емкости с перегородками, при этом воздух осушает I. Приведена схема аппарата. А. Равикович

9М331. **Смазочные композиции, содержащие альдоксимы.** Morway Arnold J., Bartlett Jeffrey H. Lubricating compositions containing oxime derivatives. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2929784, 22.03.60.—Композиция консистентной смазки или смазочного масла, пригодная для работы при высоких т-рах и сверхвысоких давлениях, состоит из смазочного масла и 5—40 вес.% комплекса, содержащего 30—75% металлич. соли CH_3COOH, 10—20% металлич. соли альдоксима ф-лы $RCH{=}NOH$ (R — алифатич. радикал $C_6 - C_9$) и (остальная часть комплекса) металлич. соли карбоновой $C_7 - C_{10}$-кислоты или $C_{12} - C_{30}$-кислоты; металл соли щел. или щел.-зем. Для получения комплекса к смеси масла и гидроокиси металла добавляют CH_3COOH, карбоновую к-ту и затем альдоксим. Пример. Для получения альдоксима к смеси (*г*) 695 $NH_2OH \cdot HCl$ и 1200 H_2O добавляют 1024 альдегида C_8 (полученного оксо-синтезом) в течение 5 мин. при 15° и затем 530 Na_2CO_3 в 1000 H_2O в течение 15 мин. при 15—25°, смесь перемешивают 2 часа при 18—22°, отфильтровывают выделившийся сырой альдоксим, промывают его H_2O и затем перегоняют под вакуумом с фракционирующей колонкой. Получают 973 альдоксима с т. кип. 62—64° при 5 *мм* рт. ст. Для получения смазки к перемешиваемой смеси (вес. ч.) 71,5 минер. масла (вязкость 9 *сст* при 90°) и 10 $Ca(OH)_2$ добавляют смесь 12 CH_3COOH и 3 технич. каприновой к-ты (состоит из к-т: 24,5% каприловой к-ты, 57,8% каприновой и 17,6% лауриновой), после чего добавляют 3 полученного альдоксима, смесь нагревают до $\sim 230°$, охлаждают до $\sim 120°$ и при этой т-ре добавляют 0,5 фенил-α-нафтиламина и гомогенизируют при $\sim 65°$. Получают смазку с однородной гладкой структурой, полужидкую при 25° и плотную при т-ре $> 177°$, имеющую т. капл. $> 260°$ и пенетрацию 295 при 177°. Смазка не изменяется при испытании в кипящей воде, при испытании на стабильность к окислению по методу Норма-Гофман выдерживает 325 час. до падения давления O_2 на 0,35 *кГ/см²* и показывает хорошие противозадирные и противоизносные свойства при испытаниях на машинах трения Олмена, Тимкена и 4-шариковой. А. Равикович

9М332. **Моторные масла с присадками для сверхвысоких давлений.** Goldschmidt Alfred. Lubricating oils containing extreme pressure agents. [California Research Corp.]. Пат. США 2934499, 26.04.60.—Композиция моторного масла, защищающая от повышенного износа кулачки и толкатели клапанов двигателя, состоит из смазочного масла и 4 следующих присадок: 1) детергентная присадка — сульфонат металла или (и) алкилфенолят металла; 2) 0,2—2% амида, полученного из нафтеновой к-ты мол. в. 200—500 и алканоламина $C_2 - C_{10}$; 3) 0,25—5% диалкил- или ди-(алкил-

арил)-дитиофосфата Zn, в котором оба алкила или алкиларила содержат 6—25 атомов С. 2-я и 3-я присадки совместно синергетически снижают износ. Пример. 100 *г* нафтеновой к-ты мол. в. 330 и 100 *г* этаноламина нагревают при 165° и перемешивании в течение 4 час., при удалении воды, затем из смеси отгоняют избыток этаноламина при 170° и 5 *мм* рт. ст., получая в остатке амид. При испытании на двигателе Шевроле по методу LS-5 селективноочищ. масла SAE-10, содержавшего в 1 *кг* 6 ммолей додецилбензолсульфоната Ca, 14 ммолей додецилфенолята Ca, 5 ммолей ди-(додецилфенил)-дитиофосфата Zn и 0,2% дипарафинсульфида, получено 12 гидравлич. толкателей клапанов с питтинговым износом. При таком же испытании того же масла с присадками, содержавшего дополнительно 0,5% полученного амида, только 7 толкателей имели питтинговый износ. А. Равикович

9М333. Смазочные композиции, содержащие соли монокарбоновых кислот, со свободной щелочностью. Morway Arnold J., Lipinski Henry F., Shearer Hugh T., Jr. Lubricating compositions containing salts of monocarboxylic acids and free alkalinity. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2930757, 29.03.60.—Концентрат-присадка со щел. резервом и загущающая, добавляемая в моторные масла, состоит из (вес.%) 50—75 смазочного масла с вязкостью 10—550 *сст* при 38° и 50—25 смеси щел.-зем. металлич. солей монокарбоновых C_1—C_3-кислот и щел.-зем. металлич. солей монокарбоновых C_7—C_{12}-кислот, при мол. соотношении C_1—C_3-кислоты: C_7—C_{12}-кислоты от 2 : 1 до 40 : 1 (от 5 : 1 до 15 : 1) и при содержании в концентрате свободной щелочности (СЩ) 1—1,8 вес.%, считая на NaOH. Концентрат получают нагреванием смеси масла, к-т и основания щел.-зем. металла при 120—175°. Наличие СЩ снижает вязкость концентрата что позволяет получать концентраты с более высоким содержанием солей. Концентрат добавляют к маслу из расчета получения смеси, содержащей 1—15 (3—12) % солей монокарбоновых к-т. Пример. К перемешиваемой смеси (вес. ч.) 1825 $Ca(OH)_2$ и 7600 минер. масла с вязкостью 260 *сст* при 38° добавляют смесь 2555 CH_3COOH и 595 к-т кокосового масла (смесь к-т: 26% каприловой, 57% каприновой и 17% лауриновой) в течение 1 часа, перемешивают 30 мин. при подъеме т-ры смеси до 82—93° за счет тепла р-ции и 4 часа при 160°, затем добавляют 5000 минер. масла, охлаждают до 45° и пропускают через колл. мельницу. Полученный концентрат, имеющий СЩ 1,64, смешивают с 44 480 минер. масла при 45° и смесь пропускают через гомогенизатор. Получают масла с вязкостью 401 *сст* при 38° и зольностью 6%. Масло, полученное таким же способом из того же минер. масла и концентрата со СЩ 0,48%, имело вязкость 465 *сст* при 38° и зольность 5,56%. А. Равикович

9М334. Смазочные масла для сверхвысоких давлений, содержащие некоррозийные серу- и фосфорсодержащие присадки. Manteuffel Allan A., Ayers George W., Gilson William. Corrosion resistant sulfurized — phosphorized extreme pressure lubricant. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2929778, 22.03.60.—Композиция, пригодная для шестеренчатых передач при их обкатке и последующей эксплуатации и не причиняющая повышенного износа вследствие присутствия S, состоит из минер. масла и следующих 4 присадок: 1) 5—20% (вес.) жира (напр., лярдового масла), обработанного 5—10% S и затем 0,4—5% P_4S_3 до получения некоррозийного продукта при испытании на медную пластинку; 2) 0,1—5% S; 3) 0,5—2% дибензилдисульфида; 4) 0,5—4% маслорастворимого алкил-, арил- или арилалкилфосфита или -тритиофосфита, напр., $(C_2H_5S)_3P$, $(C_2H_5O)_2POH$ или $(CH_3C_6H_4O)_3P$. Композицию нагревают при ~93° до получения чистой медной пластинки после нагревания пластинки в масле, 3 мин. при 99°. 4-я присадка является катализатором, ускоряющим р-цию S и остальных компонентов с образованием продукта, некоррозийного по указанному испытанию. С целью ускорения удаления коррозийной S нагреванием и усиления противосварочного действия масла в композицию рекомендуется также добавить 0,1—5% Pb-нафтената. Для улучшения растворимости присадок в минер. масле в последнее добавляют экстракт (Э) селективной очистки масел. Пример. Состав композиции (вязкость 15 *сст* при 99°, индекс вязкости 94) в вес. ч.: нейтр. масло 46,7; брайтсток 22; Э 18; S 0,3; лярдовое масло, обработанное 7,5% S и 0,8% P_4S_3 (содержит 7,85% S и 0,45% P) 9; дибензилдисульфид 0,8; Pb-нафтенат 4; $(C_2H_5S)_3P$ 2. При приготовлении композиции S растворили в части смеси минер. масел и Э при 132—143° и затем добавили остальные компоненты. При нагревании композиции при 93° через 2 часа нагревания проба выдерживала 3-минутное испытание на медь, тогда как композиция, не содержавшая $(C_2H_5S)_3P$ и содержавшая остальные компоненты в тех же кол-вах, через неделю нагревания при 93° придавала медной пластинке при 3-минутном испытании светло-коричневую окраску. А. Равикович

9М335. Смазочные масла для сверхвысоких давлений. Jordan Terence B., Kirsch Howard A. Extreme pressure lubricant. [Texaco Inc.]. Пат. США 2932615, 12.04.60.—Смазочное масло для сверхвысоких давлений состоит из минер. масла и следующих 4 присадок: 1) 3—15% маслорастворимого Pb-мыла из группы Pb-нафтената, Pb-олеата, Pb-мыла из к-т масла американской сельди и Pb-резината; 2) 2—20% маслорастворимого хлорированного углеводорода, напр., хлорированный парафин; 3) 8—12% сульфохлорированного жирного масла, напр., сульфохлорированный кашалотовый жир; 4) 0,5—5% 2-*трет*-тиофена. 4-я присадка значительно усиливает противозадирные свойства масла, содержащего первые три присадки. Так, добавление 2,5% 4-й присадки к маслу, содержавшему первые три присадки, повысило, при испытании на машине трения Тимкена, максим. нагрузку до задира с 41 до 48 *кГ* и уд. давление при этой нагрузке с 2440 до 3660 *кГ/см²*. А. Равикович

9М336. Смазочные масла для высоких давлений. Hurbesch Adolf, Franke Walter. Hochbelastbare Schmieröle. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 973565, 31.03.60.—Масла для высоких давлений получают добавлением к маслу маслорастворимого галида металла (напр., $SnCl_2$, $SnCl_4$, $TiCl_3$, VCl_3, VCl_3, VCl_4, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$ и соответствующие бромиды), за исключением галидов Mo, совместно с одним или несколькими органич. соединениями S, содержащими тиоэфирную (простую или сложную), тиоамидную, тиоимидную или дисульфидную связь. Пример. Растворяют 7 ч. (вес.) $SnCl_2$ в 15 ч. спирта из кокосового масла, полученный р-р и 2,5 ч. N-метилтиосукцинимида смешивают с 240 ч. минер. масла SAE-30. При испытании на 4-шариковой машине трения исходное масло и масло с присадками дали нагрузку задира соответственно 150 и 600 *кг*. А. Равикович

9М337. Способ диспергирования карбоната кальция в минеральном масле. Thompson Charles E., Wright Oscar L. Method of dispersing calcium carbonate in lubricating oil. [Continental Oil Co.]. Пат. США 2931773, 5.04.60.—Для получения стабильной дисперсии $CaCO_3$ в минер. масле, в которой частицы $CaCO_3 \leqslant 1\ \mu$, применимой в качестве детергентной присадки с высоким резервом щелочности для моторных масел, через смесь 0,5—25 ч. минер. смазочного масла, 1 ч. маслорастворимого диспергирующего в-ва, 0,25—2,5 (0,5—1) ч. измельченного $CaCN_2$, частицы которого проходят через сито 100 меш, 1—5%, считая на $CaCN_2$, водорастворимой основной соли (I) щел. металла и 0.0005—0,1 ч. противопенной присадки (преимущественно по-

лиметилсилоксановая жидкость) пропускают водяной пар при 100—200° и 0—11 *ати* до превращения $CaCN_2$ в $CaCO_3$, после чего удаляют механич. примеси и воду. Как диспергирующее в-во применяют поверхностно-активное в-во ионное (преимущественно сульфонат, в котором углеводородная часть имеет мол. в. 350—1000) или неионное (напр., полиэтиленгликольолеат под маркой «Antarox B-100» или полиоксиэтилированная лауриновая к-та под маркой «Brij-30»). Как I применяют карбонат, бикарбонат, тетраборат, ацетат, сульфид или фосфат. Пример. В автоклав, содержащий смесь 175 ч. палевого дистиллятного масла с вязкостью 36 *сст* при 38°, 100 ч. Na-алкарилсульфоната, приготовленного из синтетич. углеводородов среднего мол. в. 365, 50 ч. технич. $CaCN_2$ (69%-ный), 1 ч. Na_2CO_3 и 0,1 ч. противопенной полиметилсилоксановой присадки, при 180° и перемешивании вводят водяной пар под давл. 10,5 *ати*. Через 5-минутные интервалы из автоклава спускают водяной пар, содержащий NH_3. Через 4 часа р-ции продукт растворяют в 200 ч. бензола, после фильтрации в присутствии фильтровальной земли и отгонки бензола получают 300 ч. продукта со щелочностью 125 *мг* KOH/1 *г*. Добавление 5% присадки к маслу SAE-30, содержавшему продукт р-ции P_2S_5 с полиолефином, снизило износ двигателя при испытании.

А. Равикович

9М338. Масляные композиции. Pepper Albert Cecil, Bourne Geoffrey John. [Alexander Duckham & Co. Ltd]. Англ. пат. 829494, 02.03.60.—Патентуются смазочные антикоррозийные композиции, в частности картерные масла или смазочно-охлаждающие масла, применяющиеся при механич. обработке металлов, которые содержат 0,02—5 вес.% хинолина или алкилхинолина с боковой цепью у атома С,— соединения, обладающего достаточной летучестью (т. кип. 100—240°) для создания защитной атмосферы, напр., в картере над поверхностью масла. Масла могут содержать также другие присадки. Пример такой композиции (вес. ч.): 5,0 олеата полиоксиэтиленгликоля; 5,0 фенилового эфира полиоксиэтиленгликоля (Lissapol NX); 89,0 легкого минер. масла ($V_{20} = < 50$); 1,0 хинолина.

Е. Покровская

9М339. Стабилизация смазочных материалов. Cyba Henryk A. Stabilization of organic substances. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2926093, 23.02.60.—Для стабилизации против окисления и пр. смазочных масел и консистентных смазок нефтяного происхождения, а также синтетич. в них вводят ингибитор окисления — аминофенилалкоксифениловый эфир, напр. 4-аминофенил-4′-алкоксифениловый эфир, 2-аминофенил-4′-алкоксифениловый эфир, 4-аминофенил-2′-алкоксифениловый эфир, 4-метоксифенил-4′-N-изопропиламинофенил. Пример. К смазке, полученной смешением 91% смазочного масла высокой степени очистки с 8% стеарата Li, нагреванием смеси до ~230° при перемешивании и охлаждением до 160°, прибавляют 0,5 вес.% 4-метоксифенил-2′-аминофенилового эфира, смесь охлаждают до ~120°, после чего медленно охлаждают до ~20°. Приготовление ингибитора. К *n*-метоксифенолу прибавляют KOH в спирте, добавляют *о*-нитрохлорбензола, перемешивают, нагревают 5 час. до 205°, избыток *о*-нитрохлорбензола отгоняют, продукт перекристаллизовывают из C_6H_{14} и получают 4-метоксифенил-2′-нитрофенил (I), т. пл. 74,5—75,5°; I растворяют в C_6H_6 и восстанавливают в присутствии Pt-катализатора при т-ре 140° и давлении H_2 108 *ат*, катализатор отфильтровывают, р-ритель отгоняют и получают эффективный ингибитор с т. кип. 130°/0,2 *мм*.

И. Берлин

9М340. Устройство для предотвращения окисления масла в защитных затворах трансформаторов. Сато Юдзо. Японск. пат. 4913, 11.05.60.—Предлагаемое устройство для предохранения от окисления масла в защитных затворах представляет собой герметич. емкость, куда залит хлористый дифенил, поверхность которого покрыта слоем силиконового масла. Перегородкой, проходящей почти до самого дна, емкость разделена на 2 сообщающиеся части. Газовое пространство одной из них (А) соединяется с воздухом через колонку, заполненную силикагелем. Пространство другой части (Б) наполнено N_2 и через буферную емкость соединяется с верхней частью трансформатора. При повышении т-ры в трансформаторе хлористый дифенил передавливается из части Б в часть А. Воздух, попадающий при понижении т-ры в часть А, освобождается от влаги, проходя через колонку с силикагелем, что предохраняет силиконовое масло от окисления.

Ю. Ермаков

9М341. Присадки к смазочным маслам. Hughes John, Soesan Joseph Maurice. Lubricating oils. [«Shell» Research Ltd]. Англ. пат. 845255, 17.08.60.—В качестве присадки, одновременно загущающей и для сверхвысоких давлений, к смазочным маслам добавляют 0,1—20% (на смесь) соли маслорастворимого сополимера мол. в. 75 000—1 000 000, содержащего амин, и органофосфорной к-ты. Сополимер получают преимущественно сополимеризацией винилпиридина или замещ. винилпиридина и акриловой или α-замещ. акриловой к-ты, либо эфира, нитрила или амида такой к-ты; рекомендуется сополимер стеарилметакрилата, лаурилметакрилата и 2-метил-5-винил-пиридина (и метилметакрилата). Как органофосфорную к-ту применяют преимущественно частичный эфир ($\leqslant C_{30}$) кислородной к-ты фосфора или тиокислоты фосфора, либо фосфиновую или фосфоновую к-ту, напр., динонилфосфат или бензолфосфоновая к-та. Соль может иметь часть основных атомов N, не нейтрализованных к-той. Пример. Для получения соли 3 ч. сополимера 12% метилметакрилата, 23% стеарилметакрилата, 60% лаурилметакрилата и 5% 2-метил-5-винилпиридина растворяют в 10 ч. бензола, добавляют HCl (к-та) с небольшим избытком по отношению к N, смесь нагревают с обратным холодильником и ловушкой до удаления воды, добавляют эквивалентное кол-во динонилфосфата, отфильтровывают от осадка NaCl и отгоняют бензол.

А. Равикович

9М342. Способ сульфохлорирования смесей диалкилполисульфидов и олефиновых углеводородов. Lindert Albert W. Method of sulfochlorinating dialkyl polysulfide-olefin mixtures. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2853480, 23.09.58.—Для повышения т-ры вспышки смесей алкилполисульфидов (C_6—C_{40}) (I), применяемых в качестве присадок для сверхвысоких давлений к смазочным маслам, сырую смесь I, содержащую 30% низкокипящих олефиновых углеводородов (сырье для синтеза меркаптанов и дисульфидов, из которых получают I), обрабатывают 10—25 об.% S_2Cl_2 или (и) SCl_2 в присутствии 1—50 об.% H_2O при т-ре 27—65°. Для улучшения стабильности продукта, в отношении потери S и выделения HCl, при обработке также добавляют 1—15 вес.% сульфида P. Обработанный продукт нейтрализуют основанием щел. или щел.-зем. металла. Описанный способ по сравнению с обычным способом отпарки дает значительно меньшие потери сырой смеси I и улучшает качества смеси I как присадки. Пример. Смесь сырых диоктилполисульфидов, имеющую т. всп. 68°, вязкость 18—19 *сст* при 38°, 37,7% S и 0% Cl, обрабатывают 16 об.% S_2Cl_2 в присутствии 5 вес.% P_2S_5 и 5 об.% H_2O, несколько часов при 25—40°, после чего воду удаляют при более высокой т-ре и продукт нейтрализуют Na_2CO_3, растворяют в гексане для облегчения отделения соли и испаряют гексан, получают 96,8% готового продукта, имеющего т. всп. 168°, вязкость 105 *сст* при 38°, 43% S и 0,95% Cl. При отпарке исходной смеси I получают 82 вес.% продукта, имеющего т. всп. 154°, вязкость 68 *сст* при 38° и 42,8% S. При обработке смеси I S_2Cl_2

в отсутствие H_2O получают продукт значительно более темного цвета. А. Равикович

9М343. Способ получения антиокислительной и антикоррозийной присадки к смазочным маслам. Равикович А. М., Ладыженская И. В. Авт. св. СССР 129775, 1.07.60.—Антиокислительную и антикоррозийную присадку к смазочным маслам получают р-цией P_2S_5 с терпенами в присутствии катализатора $AlCl_3$ и при последующей нейтр-ции продукта р-ции $Ca(OH)_2$. Присутствие $AlCl_3$ при р-ции обеспечивает получение присадки, содержащей до 6% P и до 14% S, хорошо растворимой в минер. и силиконовых маслах и стабильной в условиях хранения и нагревания. Пример. К 500 *г* терпентинного масла по ГОСТ 1571-42 (т. кип. 153—170°), содержащего 54% терпенов (2 моля), добавляют при 50° и перемешивании 15 *г* $AlCl_3$ в течение 2 час. и затем при 90° 0,33 моля P_2S_5 в течение 2—3 час., после чего смесь нагревают 3 часа при 140°, фильтрат смешивают с 50 *г* 25%-ной водн. суспензии $Ca(OH)_2$, отгоняют воду, разбавляют бензином «галоша», фильтруют и отгоняют р-ритель и низкокипящие фракции до т-ры жидкости 135° при 3 *мм* рт. ст., получают 292 *г* присадки в виде вязкой жидкости. А. Равикович

9М344. Присадка для сверхвысоких давлений и композиции смазочных масел ее содержащие. Thornley George Herbert. Improvements in or relating to lubricating compositions. [C. C. Wakefield & Co. Ltd]. Англ. пат. 837712, 15.06.60.—В качестве присадки для сверхвысоких давлений к смазочным маслам (минер. или синтетич.) и консистентным смазкам добавляют $\leqslant$ 10 (0,1—5) вес.% γ-изомера 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (I), который обладает более высокими противоизносными свойствами, чем другие изомеры (α-, β- и δ-), присутствующие совместно с γ-изомером в технич. I. При испытании на 4-шариковой машине трения (скорость вращения 1500 об/мин) минер. масла с 0,4% α-, β-, γ-, δ-изомера I или технич. I получены нагрузки начала задира соответственно 95—100, 90—95, 105, 90—95, 85—90 *кг* и для масла без присадки 60—65 *кг*. В композиции масел совместно с γ-изомером I могут входить и другие присадки. Патентуется композиция турбинного масла, состоящая из смазочного масла, ингибитора коррозии, антиокислительной присадки, 0,1—2% γ-изомера I и 0,1—2% маслорастворимого соединения ф-лы $R^1N(R^2)C(S)SRCOOR^3$, где R^1 и R^2 — алкилы, арилы, циклоалкилы или вместе образуют часть кольца; R обозначает $=CH_2$, $R^4CH=$ или $R^4C(R^5)=$ (R^4 и R^5 — углеводородные радикалы); R^3 — алкил, арил или циклоалкил; R^1, R^2 и R^3 могут содержать в качестве заместителей галоиды. Патентуется композиция масла для гипоидных передач, состоящая из смазочного масла, ингибитора коррозии, антиокислительной присадки, 1—5% γ-изомера I и 1—5% дибензилсульфида или монохлордибензилдисульфида, или дихлордибензилдисульфида. Как примеры указаны: 1) композиция турбинного масла, состоящая из минер. масла, 0,2% γ-изомера I, 0,4% *н*-бутил-(диметилдитиокарбамил)-ацетата, 0,015% смеси алкенилянтарных к-т (ингибитор коррозии) и 0,001% нефтяного Са-сульфоната; 2) композиция масла для гипоидных передач, состоящая из минер. масла SAE-90, 2% γ-изомера I, 2% дибензилсульфида и 4% Zn-диалкилдитиофосфата (85%-ный масляный р-р смешанной Zn-соли, полученной из 30 ч. диизопропил- и 70 ч. дигексилдитиофосфорной к-т); 3) композиция синтетич. турбинного масла, состоящая из ди-(2-этилгексил)-себацината, 0,5% фенотиазина и 1% γ-изомера I; 4) консистентная смазка, состоящая из 88,5% минер. масла 10,5% Li-стеарата и 1% γ-изомера I. А. Р.

9М345. Способ приготовления высокотемпературных консистентных смазок для подшипников качения. Morway Arnold J. Process for the preparation of high temperature anti-friction bearing lubricants. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2825694, 4.03.58.—Для улучшения высокотемпературных свойств и коллоидной стабильности смазку, приготовленную обычными методами (диспергированием мыла в масле при высокой т-ре с последующим охлаждением), подвергают дополнительной гомогенизации при больших скоростях деформации и напряжениях сдвига. Для гомогенизации могут применяться любые установки типа колл. мельниц, конусных гомогенизаторов и т. п. При этом достигается более полное и однородное диспергирование мыла. Консистенция готовой смазки возрастает при повышении градиента скорости сдвига при обработке от 10 000 до 500 000 сек.$^{-1}$. Гомогенизация снижает кол-во мыла, потребное для получения смазки с заданной консистенцией, что улучшает низкотемпературные свойства смазки и снижает ее стоимость. Предложенный способ предназначен для смазок, загущенных комплексными мылами. Таким образом можно получать высококачественные смазки для шариковых подшипников, имеющие нужную консистенцию при небольшом содержании мыла и поэтому не твердеющие в условиях применения и хранения. Пример. Смесь 20,9% Na-мыла сурепного масла и 38% минер. масла ($\nu_{100} = 8$ *сст*) нагревают в котле с огневым обогревом до 260°. При этой т-ре в котел вводят остаток (38,6%) масла, расплавленную массу перекачивают в холодильную мешалку и охлаждают при перемешивании. При 110° в смазку вводят 0,5% деактиватора металла, 1% антиокислительной присадки и 1% стабилизатора, после чего ее сливают для охлаждения в противни. Готовую смазку пропускают через гомогенизатор мантон-гаулин при давл. 210 *атм*. При этом ее пенетрация снижается с 286 до 178. П. Каждан

9М346. Композиция пластичной смазки, содержащая металлическую соль низкомолекулярной карбоновой кислоты и полиэтилен. Morway Arnold J. Lubricating grease composition containing a metal salt of a low molecular weight carboxylic acid and polyethylene. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2935477, 3.05.60.—Смазка состоит из минер. смазочного масла, 5—40 (4—30) вес.% металлич. соли низкомолекулярной карбоновой к-ты, с 1—3 атомами С, напр. $(CH_3COO)_2Ca$ и 0,5—10 полиэтиленовой смолы с мол. в. 6000—200 000. Пример. 3,3 вес.% полиэтиленовой смолы с мол. в. 18 000 диспергируют в 63,3 вес.% минер. смазочного масла с вязкостью 15 *сст* при 99° при нагревании в течение 2 час при ~150° с перемешиванием, охлаждают до ~20°, прибавляют 13,4 вес.% гашеной извести при непрерывном перемешивании до получения смеси однородной консистенции, 20 вес.% лед. CH_3COOH и получают смазку с высокой т-рой каплепадения, стабильную в широком интервале т-р и с хорошими противозадирными качествами. И. Берлин

9М347. Пластичные смазки, загущенные ализариновыми лаками. Lyons Joseph F., Odell Norman R. Lubricating greases thickened with alizarin lakes. [Texaco Inc.]. Пат. США 2936285, 10.05.60.—Смазка состоит из смазочного масла, загущенного ализариновым лаком в тонкодисперсном виде, полученным кипячением водн. р-ра, содержащего ализарин (I) и $Al(OH)_3$ (II) в мол. соотношении 1 : 2—1 : 2 (2—8 молей II на 1 моль I) и $\geqslant$ 0,5 моля растворимой в воде Са-соли на 1 моль I. В качестве масляной основы может быть взят диэфир с высоким мол. весом. Пример. Смесь 47 ч. Na_3PO_4 в 940 ч. воды, 66 ч. I в 660 ч. воды, 18 ч. Na_2O в 180 ч. воды и 9,5 ч. ализаринового масла в 150 ч. воды перемешивают, медленно прибавляют 56 ч. Al_2O_3 в 560 ч. воды, затем 9 ч. $CaCl_2$ в 90 ч. воды, доводят до кипения 3 часа, кипятят 3 часа, осадок отфильтровывают, промывают, сушат и измельчают. 300 *г* ализаринового лака смешивают при ~20° с 700 *г* очищ. дистиллятным маслом нафтенового основания с вязкостью ~65 *сст* при 38° и получают водо-

стойкую смазку с т. капл. +260° и повышенной устойчивостью к окислению при высоких т-рах. И. Б.

9М348. Фторсодержащие четырехзамещенные моносиланы в качестве смазочных масел. Holt Harold S., Walker Isaac Fletcher. Selected tetrasubstituted monosilanes. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2928857, 15.03.60.—В качестве смазочных масел, обладающих стабильностью при высоких т-рах и хорошей смазочной способностью, применяют замещ. силаны ф-лы $R_{4-x}Si[OCH_2(CF_2)_nH]_x$ (I), где R обозначает 1-валентный углеводородный радикал, не содержащий алифатич. ненасыщ. связей; $n = 4$, 6 или 8; $x = 1$—3. Особо указаны следующие I: бис-(1Н, 1Н, 7Н-додекафторгептилокси)-диметилсилан (II), *трис*-(1Н, 1Н, 7Н-додекафторгептилокси)-фенилсилан, *бис*-(1Н, 1Н, 7Н-додекафторгептилокси)-диэтилсилан и *бис*-(1Н, 1Н, 9Н-гексадекафторнонилокси)-диметилсилан. I можно также применять в составе жидкостей для полирования как теплоносители и жидкости, поглощающие удары. Пример (вес. ч.): 350 1Н, 1Н, 7Н-додекафторгептанола, 79 диметил-диэтоксисилана, 130 толуола, 0,5 *n*-толуолсульфокислоты (катализатор) и 0,5 Са-ацетата (катализатор) кипятят до отгона 74% теоретич. кол-ва C_2H_5OH. Реакционную смесь промывают водой и фракционируют, получают 196 (69% теор.) II, имеющего т. кип. 270° и т. заст. —50°. II остается неизменным при нагревании 6 час. при 100° в присутствии воды и при кипячении на воздухе 1 час. II не корродирует Cu, Al, латунь и мягкую сталь при нагревании с ними 24 часа при 250°. А. Равикович

9М349. Композиции синтетических смазочных масел. Pethrick Samuel Richard, Sparke Maurice Barrington. Improvements relating to synthetic lubricants. [British Petroleum Co., Ltd]. Англ. пат. 844778, 17.08.60.—Композиция смазочного масла (вязкость 4—10 *сст* при 99°), подвижная при низких т-рах и пригодная для авиационных газовых турбин, состоит из 40—95 вес.% насыщ. алифатич. диэфира (I) дикарбоновой к-ты и 60—5 вес.% полиэфира (II). I имеет ф-лу $ROOCR^1COOR$, в которой каждый R обозначает разветвленный алкил $C_4 - C_{18}$ и R^1 — алкиленовая группа $C_4 - C_{14}$. Пригодными I являются ди-(2-этилгексил)-себацинат, ди-(3,5,5-триметилгексил)-себацинат, 2-этилгексил-3,5,5-триметилгексилсебацинат (III) и их смеси. II имеет ф-лу $R^2OOCR^3COO(-R^4OOC-R^3COO)_nR^2$, где $n = 1$—6; каждый из R^2 обозначает алкил $C_4 - C_{18}$; R^3 — алкиленовый радикал $C_4 - C_{14}$ или смесь таких радикалов из дикарбоновых к-т $HOOCR^3COOH$; R^4 — смесь радикалов 2 диолов HOR^4OH, из которых один имеет ф-лу $HOCH_2C(R^5)(R^6)CH_2OH$ ($R^5 = CH_3$ или C_2H_5, R^6 — алкил $C_1 - C_4$) и 2-й является 1,3-бутандиолом. II приготовляют нагреванием при 130—200° в одну или несколько ступеней смеси спирта, диолов и дикарбоновой к-ты при 130—200°. Особо патентуются II, полученные из себациновой к-ты, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 1,3-бутандиола и 2-этилгексанола при следующих мол. соотношениях компонентов, соответственно (в скобках вязкости при 25°): 1) 1 : 0,65 : 0,3 : 0,3 (4208 *сст*); 2) 1 : 0,5 : 0,45 : 0,3 (541 *спуаз*); 3) 1 : 0,25 : 0,75 : 0,3 (1654 *спуаз*). Композиции, состоящие из III, II и 1% фентиазина (ингибитор окисления), имели вязкости при 99 и 38°, соответственно, и обладали подвижностью при указанной т-ре: (вес.%) 82,76 III + 16,24 1-го II, 7,80 и 36,61 *сст*, —45°; 65,54 III + 23,46 2-го II, 7,80 и 40,27 *сст*, —50°; 79,82 III + 19,18 3-го II, 7,71 и 36,41 *сст*, —50°. А. Равикович

9М350. Смазочные масла для часовых механизмов, содержащие эфиры рицинолевого спирта. Boswell Thomas L. Ricinoleyl lubricants. [Elgin National Watch Co.]. Пат. США 2922764, 26.01.60.—Для смазки деталей часов, особенно маятниковых подшипников, и приборов рекомендуется масло, хорошо удерживающееся на поверхностях трения, стабильное во влажной атмосфере и работоспособное при низких т-рах (до —54°). Масло состоит из эфира рицинолевого спирта ф-лы $CH_3(CH_2)_5CH(XR)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CH_2X'R'$ (I), преимущественно из смеси I и рицинолевого спирта (II), содержащей ⩾ 5% I, или из смеси 20—50% I и 80—50% дифенилгенэйкозанона. В ф-ле каждый из R и R' обозначает алкил $C_1 - C_{18}$, фенил, группу $CH_3(CH_2)_5CH(XR)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CH_2-$, группу $-CH[(CH_2)_5CH_3]CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CH_2XH$ или аралкил $C_7 - C_{18}$, при этом один из R и R' может быть H; каждый из X и X' обозначает O или S. К маслу целесообразно добавить 0,1—1,5% антиокислительной присадки, напр., смесь 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола (1%) и трифенилфосфата (0,2%) или гидрохинон (1%). Особо рекомендуется применение в качестве I ди-*н*-амилового тиоэфира II (III) и дифениламилового тиоэфира II, в частности масла, состоящего из III и дифенилгенэйкозанона. В I должно присутствовать значительное кол-во *транс*-изомера радикала II, обладающего в сравнении с *цис*-изомером лучшими антифрикционными свойствами; *транс*-изомер образуется при вакуумной перегонке I или II в присутствии водяного пара. II получают восстановлением рицинолевой к-ты при помощи $LiAlH_4$. Напр., к перемешиваемой взвеси 115 *г* $LiAlH_4$ в 3500 *мл* $(C_4H_9)_2O$ при т-ре ⩽ 90° медленно добавляют р-р 425 *г* сухой рицинолевой к-ты в 3000 *мл* $(C_4H_9)_2O$, затем нагревают 2—3 часа при 70—80°, охлаждают в ледяной ванне, медленно добавляют по каплям 250 *мл* холодной воды, гидролизуют добавлением 2—3 *л* 20%-ной H_2SO_4, промывают водой, высушивают над $CaSO_4 + Na_2SO_4$ и отгоняют р-ритель, в остатке получают II: d_4^{20} 0,908, вязкость 167 *сст* при 38° и 548 *сст* при 20°. I, в котором X = X' = O, можно получить р-цией Na-алкоголята II, диспергированного в толуоле, с RHx (Hx — галоид). III получают р-цией 1,12-дийодоктадецена-9 с *н*-$C_5H_{11}SNa$. К 23 *г* красного P добавляют при взбалтывании р-р 375 *г* J в 300 *г* II при охлаждении в ледяной ванне, затем смесь нагревают 3 часа при 130—140°, оставляют на 16 час. при ~20°, разбавляют $(C_2H_5)_2O$, промывают водн. 5%-ным NaOH и водой, высушивают над Na_2SO_4 и отгоняют р-ритель, полученный в остатке 1,12-дийодоктадецен-9 перегоняют в вакууме в присутствии водяного пара. 80 *г* NaOH растворяют в возможно меньшем кол-ве воды, добавляют CH_3OH, приливают по каплям и при перемешивании р-р 208 *г* *н*-$C_5H_{11}SH$ и затем р-р 176 *г* 1,12-дийодоктадецена-9 в CH_3OH (или в смеси CH_3OH и толуола), нагревают с обратным холодильником 6 час., оставляют на 16 час. при ~20°, отделяют масляный слой, который разбавляют $(C_4H_9)_2O$, промывают водн. 5%-ным NaOH и водой, высушивают над $CaCl_2$ или Na_2SO_4 и отгоняют р-ритель. Полученный в остатке III очищают перегонкой при 10 *мм* рт. ст. в присутствии водяного пара. III имеет d_4^{20} 0,860, вязкость 8,7 *сст* при 38° и 14,7 *сст* при 20°. Результаты испытаний на маятниках часов показывают значительно более высокие качества рекомендуемых масел в сравнении с коммерческими синтетич. маслами. А. Равикович

9М351. Диэфирные смазочные масла. Critchley Stuart Walter. Improvements in dicarboxylic acid esters and in lubricant compositions. [The Geigy Co. Ltd]. Англ. пат. 844288, 10.08.60.—Композиция смазочного масла состоит из диэфира ф-лы $X(COOR)_2$ и продукта полимеризации диэфира ф-лы ROOCXCOOR'. В ф-лах: X обозначает 2-валентную группу алкилена, циклоалкилена или арилена; R — алкил, преимущественно $C_4 - C_{16}$ с разветвленной цепью; R' — радикал ненасыщ. алифатич. спирта R'OH, напр. аллилового. Композицию получают этерификацией дикарбоновой к-ты $X(COOH)_2$ смесью спиртов ROH и R'OH, содержащей преимущественно ⩽25 мол.% R'OH, и последующей полимеризацией ROOCXCOOR' путем нагревания полученной смеси диэфиров с органич. перекисью. Пригод-

ными дикарбоновыми к-тами являются адипиновая, себациновая, азелаиновая и фталевая, пригодными ROH — 3,5,5-триметилгексанол и 2-этилгексанол. Рекомендуется, чтобы композиция имела йодное число (ИЧ) $\leqslant 2$. Композицию, имеющую значительное ИЧ, можно обработать S, галоидом или P, в результате обработки ИЧ снижается. Пример. 3 моля + 5% избытка 3,5,5-триметилгексанола, 1 моль + 5% избытка аллилового спирта, 2 моля себациновой к-ты, 400 *мл* бензола и 4,8 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 12 час. с обратным холодильником и ловушкой для воды до отгона 78 *мл* H_2O, продукт р-ции промывают H_2O, нейтрализуют р-ром Na_2CO_3, промывают теплой H_2O, отгоняют с водяным паром бензол и избыток спиртов, промывают H_2O, нейтрализуют р-ром Na_2CO_3, высушивают под вакуумом, перколируют через активированную Al_2O_3, получают 90% продукта с ИЧ 26,8 и вязкостью 3,87 *сст* при 99°. Полученный продукт нагревают 7 час. при 200° в присутствии 1% перекиси бензоила, получают композицию с вязкостью 8,06 *сст* при 99° и 40,2 *сст* при 38°, ИЧ 7,2 и нагрузкой задира 180 *кг* (при испытании на 4-шариковой машине трения при 1425 об/мин на шарах из стали S. K. F.). Композицию нагревают с 0,5% S в течение 4 час. при 200°, затем отфильтровывают через активированную Al_2O_3, получая продукт, содержащий 0,15% S и имеющий вязкость 8,48 *сст* при 99° и 44,7 *сст* при 38°, т. заст. —48° и нагрузку задира 300 *кг*. А. Равикович

9М352. **Синтетические смазочные масла.** Pethrick Samuel Richard, Sparke Maurice Barrington. Improvements relating to synthetic lubricants. [The British Petroleum Co. Ltd]. Англ. пат. 837978, 22.06.60.—Масло (вязкость 2—30 *сст* при 99°) для авиационных газотурбинных двигателей, имеющее высокий индекс вязкости и низкую т-ру застывания, состоит из: 1) жидкого диэфира ф-лы $ROOCR^1COOR$, где R^1 — алкиленовая группа $C_4 - C_{14}$ и R — алкил $C_4 - C_{18}$, напр. ди-(2-этилгексил)-, ди-(3,5,5-триметилгексил)- или (2-этилгексил)-(3,5,5-триметилгексил)-себацинат; 2) 5—50 (10—30)% загустителя (вязкость 4000—20 000 *сст* при 25°), являющегося полиэфиром ф-лы $R^2OOCR^3COO(R^4OOCR^3COO)_nR^2$, где $n > 1$, R^2 — углеводородный радикал спирта R^2OH (напр., 2-этилгексил или алкил $C_4 - C_{14}$); R^3 — углеводородный радикал ($C_2 - C_{14}$) алифатич. или ароматич. к-ты $HOOCR^3$-COOH [напр., $-(CH_2)_8-$, или $C_6H_4=$]; R^4 — радикал $-CH_2CH_2CH(CH_2)-$. Пример. Для получения загустителя смесь (моли) 2,2 себациновой к-ты, 0,8 фталевого ангидрида, 2,85 бутилен-1,3-гликоля и 0,92-этилгексанола быстро нагревают в N_2-атмосфере до 130°, затем 8 час. при 130—200° и при 200° до получения кислотного числа продукта < 5, после чего давление понижают до 1 *мм* рт. ст. и нагревают при 200° до получения кислотного числа < 1. При смешении 17,58 вес.% полученного загустителя (вязкость 4905 *спуаз* при 25°), 81,42 вес.% октил-нонилсебацината и 1 вес.% фентиазина получено масло с вязкостью 7,78 *сст* при 99° и 9187 *сст* при —40°. С. Розенфельд

9М353. **Способ получения высоковязких масел с низким содержанием хлора из хлорированного парафина.** Kühnhanß Gerhard, Saager Johannes, Wagner Manfred. Verfahren zur Herstellung weitgehend halogenfreier Brightstocköle aus chlorierten Paraffinkohlenwasserstoffen. Пат. ГДР 19019, 23.05.60.—Высоковязкие смазочные масла, получаемые путем дехлорирования хлорированных парафинов в присутствии катализаторов (хлоридов или окисей Al, Zn, Sn, Fe и P, BF_3 и др.) с добавкой или нет поверхностноактивных в-в, содержат 0,1—0,8% Cl, который выделяется при применении масла в качестве компонента моторного масла или в присутствии влаги. Для удаления остаточного Cl масло обрабатывают 0,1—2% Na, лучше в колл. виде, при 200—300°. Пример. Хлорированный буроугольный парафин (28% Cl) нагревают с 3% Bi_2O_3 4—6 час. при 300°, сливают с осадка, добавляют 3% смеси CaO и отбеливающей земли, затем петр. эфир, кипятят 2 часа, фильтруют, отгоняют р-ритель и под вакуумом водоструйного насоса низкокипящие компоненты до 300°. Масло имеет d^{70} 0,8873, вязкость 1059 *сст* при 50° и 131 *сст* при 100° и содержание Cl (*мг*/100 *г*) 310. Масло нагревают с 5% 10%-ного колл. р-ра Na в гексадекане при 260° в течение 2 час., промывают водой и высушивают, после чего содержание Cl 20,1. А. Равикович

9М354. **Диэфиры смешанных ароматических двуосновных кислот — смазочные масла.** Benoit George J., Jr. Diesters of mixed aromatic dibasic acids. [California Research Corp.]. Пат. США 2936320, 10.05.60.—Применяемые в качестве смазочных материалов диалкильные диэфиры смеси 50—99 (85) вес.% изофталевой (I) и 1—50 (15) вес.% терефталевой (II) к-т, в которых алкильные этерифицирующие группы получены из смеси 2—5 алифатич. спиртов C_8 (10—90 вес.% каждого спирта). В частности, в 2-этилгексилизооктиловом эфире смеси 85 вес.% I и 15 вес.% II группы 2-этилгексил и изооктил получены из смеси, состоящей из 25 вес.% 2-этилгексилового и 75 вес.% изооктилового спиртов. Пример. Смешивают 322 *г* смеси I и II (85 : 15), 546 *г* изооктилового спирта (75%), 82 *г* 2-этилгексанола (10%) и 109 *г* *н*-октанола (15%), прибавляют 5,3 *г* $NaHSO_4$, кипятят ~16 час. до ~215° в токе N_2, полученные продукты дважды промывают разб. Na_2CO_3 и водой до нейтр. р-ции, затем обрабатывают 30 *г* обесцвечивающего углерода, непрореагировавшие в-ва отгоняют при 0,1 *мм* и т-ре до 200° и получают 1,428 *г* (1,058 *г* после очистки глиной) смешанного изооктил *н*-октил, 2-этилгексилового эфира I и II, т. заст. —50°. И. Берлин

9М355. **Способ получения катионообменных агентов на основе тяжелых нефтяных остатков и применение этих агентов.** Tirtiaux Robert, Tourret Roger. Procédé de fabrication d'échangeurs de cations à partir de produits lourds du pétrole et leurs applications. [Esso Standard (Soc. An. française)]. Франц. пат. 1209780, 3.03.60.—Для получения катионообменных агентов, которые можно применять для смягчения воды, обработки молока, вина и для других целей, подвергают обработке к-тами H_2SO_4 (или олеумом), HSO_3Cl, либо ангидридами минер. к-т остатки от перегонки или деасфальтизации нефти, имеющие пенетрацию (по ASTM) 0—350 при 25° и т. размягч. (по методу кольца и шара) 20—250°. К-та берется в кол-ве 50—400 вес.% от обрабатываемых нефтяных остатков. Пример. 20%-ный р-р в CCl_4 битума из парафинистой нефти (Кувейт) с пенетрацией 180—220 обработан в течение 1 часа при 30° 150% (по отношению к битуму) 20%-ного олеума. Продукт разбавлен водой, CCl_4 и отогнан. Получены хорошие результаты в опытах смягчения воды. Е. Покровская

9М356. **Способ приготовления стабильных эмульсий.** Courtel-Salomon. Émulsions autostables et leur procédé de fabrication. [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1217618, 4.05.60.—Стабильные эмульсии получают смешением жидкого водонерастворимого органич. соединения (I) высокой чистоты, содержащего ~0,0001 загрязнений, с дистил. водой. Как I применяют сложный эфир полиэтиленгликоля, политиогликоля, жирной к-ты или поликарбоновой к-ты, при этом I должен эмульсироваться водой, пригодным I является дирицинолеат полиэтиленгликоля (II), полученный из полиэтиленгликоля с мол. в. 400. В зависимости от содержания I в эмульсии получают эмульсию типа масло в воде (< 25% I) или типа вода в масле (> 25—30% I). В качестве дисперсной среды вместо воды можно применять смесь воды с водорастворимым спиртом, гликолем или кетоном, либо воду, насыщ. частично растворимой в ней органич. жидкостью, как этилацетат. Под-

черкивается, что стабильные эмульсии получаются только с I и водой указанной высокой чистоты. Пример. В 980 *г* дистил. воды, перемешиваемой мешалкой со скоростью 400 об/мин., добавляют в течение 5 мин. 20 *г* II, после чего перемешивание продолжают еще 10 мин. Полученная эмульсия имеет поверхностное натяжение 37,3 *дн/см* против 73,7 *дн/см* для чистой воды, при хранении не расслаивается в течение года при ~20° и в течение 5 дней при 80° и устойчива в кислой среде (HCl), но быстро разрушается в щел. среде и в присутствии солей. А. Равикович

9М357. Водные эмульсии минеральных масел и тяжелых нефтяных растворителей. Emulsions aqueuses d'huiles minérales et de solvants lourds du pétrole. [Soc. Union Chimique Belge Soc. An.]. Бельг. пат. 554927, 28.02.57.—Эмульсионное масло, применимое в виде водн. эмульсий при обработке металлов и для промасливания пряжи, получают смешением минер. масла (или тяжелого нефтяного р-рителя) с 2 эмульгаторами: 1) сульфонат ф-лы $[RAr(R')(R'')(R''')SO_3]_nM$, где Ar — арил; R = H или CH_3; R' = H или OH; R'' — алкил $C_8 - C_{12}$; R''' = H или алкил $C_8 - C_{12}$; сумма атомов C в R'' + R''' в пределах 8—24; n = 1—2; M = Na, K, NH_4, Ca, Ba, Mg или радикал органич. основания, напр. моно-, ди- или триэтаноламина; 2) продукт конденсации окиси алкилена с органич. соединением, содержащим гидроксильную, карбоксильную, аминную или сульфгидрильную группу. Смесь присадок (5—50% 1-й присадки и 95—50% 2-й) до смешения с маслом рекомендуется промыть водн. р-ром нейтр. электролита, напр. NaCl. К маслу добавляют 2—10% общего кол-ва обоих присадок. Пример. К смеси, состоящей из (*г*) 30 динонилфенолсульфоната моноэтаноламина и 70 продукта конденсации 1 моля олеиновой к-ты и 6 молей окиси этилена, добавляют при 50° р-р 12,5 NaCl в 100 воды, нагревают до 80°, охлаждают, отделяют верхний слой эмульгаторов и 5 последнего смешивают с 95 масла (вязкость 3,6 °Е при 20°), получая прозрачное эмульсионное масло, которое дает стабильную 10%-ную водн. эмульсию. Н. Богданов

9М358. Маслорастворимые сульфонаты металлов и способ их изготовления. Le Seur William M. Oil-soluble metal sulfonates and process for the preparation thereof. [The Lubrizol Corp.]. Пат. США 2915517, 1.12.59.—Для изготовления маслорастворимых щел.-зем. металлич. сульфонатов с повышенным содержанием металла, применимых в качестве детергентных присадок к смазочным маслам, сульфируют (напр., хлорсульфоновой к-той) маслорастворимый нейтр. сульфонат щел. или щел.-зем. металла, либо маслорастворимую нейтр. щел. или щел.-зем. металлич. соль продукта р-ции алифатич. полиолефина с сульфидом P или с S + PCl_3, образовавшуюся кислую металлич. соль обрабатывают основанием щел.-зем. металла, взятого в избытке против стехиометрич. кол-ва, в присутствии промотора из фенольных или спиртовых соединений, напр., продукт конденсации алкилфенола и CH_2O. Пример. К (*г*) 14 940 полиизобутилена (средний мол. в 750) прибавляют при 260° порциями в течение 6 час. 2199 P_2S_5, нагревают еще 2 часа при 260°, обрабатывают при 162° 1080 водяного пара и фильтруют; к смеси 685 фильтрата, 500 минер. масла и 30 воды прибавляют при 70° порциями 56 $Ca(OH)_2$, нагревают в течение 1 часа с обратным холодильником, сушат подогревом до 180° и фильтруют; к р-ру 300 фильтрата в 300 *г* минер. масла прибавляют при 70° в течение 30 мин. 29 HSO_3Cl, избыток к-ты разлагают водой, добавляют 88 $Ca(OH)_2$ и 445 фенола, через смесь при 170° пропускают CO_2 до кислотности продукта, добавляют 159 минер. масла и 63 изооктилового спирта, фильтруют, получают светлую жидкость: S 0,7%, Ca 2,9%, щелочность 2; отношение эквивалентов металла к эквивалентам органич. к-ты 3,9. Приведены результаты испытаний на дизелях, иллюстрирующие высокие детергентные качества масел, содержащих указанные сульфонаты в кол-ве 0,6—1%, считая на сульфатную золу. С. Розенфельд

9М359. Рабочая жидкость для анодно-механических металлообрабатывающих станков. Sztankó Lajos. Munkafolyadék anódmechanikus forgácsoló gépekhez. Венг. пат. 146156, 15.02.60.—Предлагается в качестве рабочей жидкости для шлифовальных, сверлильных и т. д. станков, работающих по анодно-механич. принципу, водн. суспензия, содержащая 5% бентонита, предпочтительно активированного, с вязкостью 2—2,1 (2,06) Э°/20° и с d_{15} 1,01—1,05 (1,03). Щелочность суспензии: расход 0,1 н. HCl для нейтр-ции суспензии 1 *г* бентонита ⩾2,5 *мл*; перед употреблением суспензию рекомендуется выдерживать ⩾24 час. Предлагаемая жидкость не только полностью заменяет жидкое стекло, но по сравнению с последним способствует повышению производительности станков на 40—60%. С. Розенфельд

9М360. Смазочный материал для компрессора, обеспечивающего циркуляцию газа на установках гидроформинга. Hilliker William P., Wheeler Harry K. Lubricant for recycle gas compressor employed in hydroforming systems. [The American Oil Co.]. Пат. США 2833721, 6.05.58.—При циркуляции H_2 на установке гидроформинга лигроина масло, которым смазывается компрессор, частично увлекается H_2, что приводит к образованию углеродистых отложений на Pt-катализаторе. Предлагается смазочный материал, при применении которого таких отложений не наблюдается. Он представляет собой смесь полимеров бутилена с вязкостью от 20 *сст* при 38° до 220 *сст* при 99°, причем смесь характеризуется вязкостью от 8 до 18 *сст* при 99°. К этой смеси добавляется ⩽1% жирового агента, обеспечивающего маслянистость, напр., спермацетового масла. Н. Богданов

9М361. Извлечение насыщенных пергалоидированных фторсодержащих углеводородов. Baranauckas Charles F., Campbell Donald H. Recovery of saturated perhalogenated fluorine-containing hydrocarbons. [Hooker Chemical Corp.]. Пат. США 2916526, 8.12.59.—Предложен метод извлечения водонерастворимых насыщ. пергалоидированных фторсодержащих углеводородов, жидких при т-ре ~150° и устойчивых в условиях сильного окисления, из смеси их с углеводородными примесями, содержащимися в кол-ве до 25%. Загрязненный пергалоидированный фторсодержащий углеводород обрабатывают 50—110 вес.% сильного сульфирующего агента (хлорсульфоновая к-та, фторсульфоновая к-та, SO_3 и др.) при т-ре от 20 до 145°, в течение 0,5—14 час. Реакционную смесь охлаждают и постепенно вводят ее в лед. Полученную смесь промывают водой, отделяют образовавшийся водонерастворимый пергалоидированный фторсодержащий углеводородный слой и очищают его для получения продукта, практически свободного от примесей. Пример. В трехгорлую склянку, снабженную воронкой, электромешалкой, термометром, рубашкой для электрообогрева, было загружено (*г*) 542 полимера хлортрифторэтилена (прозрачная бесцветная жидкость с вязкостью 16,72 *сст* при 40°), 25 керосина и 593 технич. хлорсульфоновой к-ты. Смесь нагревали до 136—150° при непрерывном перемешивании в течение 13,5 час. После охлаждения реакционную смесь постепенно вводили в сосуд со льдом и хорошо промывали затем потоком воды при помощи инжектора, так что вода вытекала через перемешиваемый хлортрифторэтиленовый слой. Выделенный промытый полимер затем нагревался в трехгорлой склянке, снабженной электромешалкой и термометром, с (вес.%) 2 Na_2CO_3 и 1 отбеливающей глины при 100—110° в течение 1 часа и фильтровался. Было получено 520 *г* полимера в виде прозрачной бесцветной жидкости с вязкостью 16,4 *сст*,

при 40°, содержание керосина было менее 50%. Библ. 6 назв. Г. Марголина

9М362. Композиция звукоизоляционного материала. Watson William B. Sound-deadening composition of matter. [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2858231, 28.10.58.—Композиция звукоизоляционного материала, состоящая главным образом из наполнителя — волокна, пробки, войлока, асбеста и связующего — фракции нефтяной ароматич. смолы с $d_{15,6}^{15,6}$ 1,01, т-рой размягчения (метод кольца и шара) 38—66°, пенетрацией при 25° 10—200, вязкостью при 99° 4,4—133 *сст* и индексом вязкости < —100. Соотношение наполнитель : смола = 0,7—1,5 : 1 в зависимости от характера наполнителя. Вяжущая смола получается как остаток при экстрагировании пропаном фенольного экстракта смазочного масла. Описывается получение смолы и приводятся примеры различных звукоизоляционных составов. В. Щекин

9М363. Прибор для определения температуры застывания нефтепродуктов. Прокопюк С. Г. Авт. св. СССР 127518, 25.03.60.—Отличие предлагаемого прибора от существующих состоит в том, что для автоматизации и ускорения, а также повышения точности определения внутри цилиндра, помещенного в охлаждающую баню, смонтированы крыльчатка и термопара, взаимосвязанные между собой потенциометром, сильфоном и контактным замыкателем. Дана схема прибора. А. Нагаткина

9М364. Устройство для непрерывного определения содержания воды в нефти. Ремнев В. Ф., Ганцевич И. Б. Авт. св. СССР 131523, 10.09.60.—Предложено устройство для непрерывного определения содержания воды в нефти сравнением диэлектрич. постоянной испытуемого образца до и после обезвоживания. С целью упрощения измерительной системы устройство снабжено компенсационным переменным конденсатором, вибропрерывателем с частотой, напр., 50 *гц*. Приведена принципиальная схема устройства с описанием. А. Некрасов

9М365. Способ оценки коррозийных свойств моторных масел. Папок К. К., Зарубин А. П., Захаров Г. В. Авт. св. СССР 129872, 1.07.60.—Для оценки коррозийных свойств масел в условиях, близких к эксплуатационным, испытуемое масло нагревают до установленной т-ры и подвергают циркуляции, напр. в течение 2 час., при перемешивании с воздухом, с непрерывной смывкой осадка с поверхности специально установленных пластин (свинцовых и медных) и с последующим определением осадкообразования по разности веса пластин. Коррозийные свойства оцениваются по изменению веса свинцовых пластин за время испытания; величина коррозии выражается в *г/м² час*. Предлагается установка, позволяющая производить суммарную оценку свойств масел: коррозийные свойства, склонность к осадкообразованию и испаряемость масел в чистом виде и с различными присадками (схема установки приводится). Испытание масел на установке ведется при следующих условиях: кол-во масла 250 *мл*, т-ра масла 150°, скорость циркуляции 150 *л/час*, кол-во поступающего воздуха 50 *л/час*, продолжительность испытания 2 часа. А. Нагаткина

9М366. Способ определения склонности масел к образованию воздушных эмульсий. Grosze-Oetringhaus Helmut, Seemann Walter. Verfahren zur Bestimmung der Tendenz von Ölen zur Bildung von Aero-Emulsionen. [Deutsche Shell A.-G.]. Пат. ФРГ 1070408, 19.05.60.—Предлагается способ определения склонности масел к образованию воздушных эмульсий (ВЭ), состоящий в том, что в пробе масла (250 *мл*) распыляется сжатый воздух (до 1,2 *ати*) и содержание воздуха в получаемой ВЭ, а также изменение содержания воздуха в ней во времени устанавливается на основании определения уд. веса (d) ВЭ через определенные промежутки времени с помощью весов Морша. Для распыливания воздуха применяется водоструйный насос. Содержание воздуха (об.%) в ВЭ по измеренному d подсчитывается по ф-ле $Y = 100(d_1 - d)/(d_1 - 0{,}0012)$, где d — уд. вес масла, а 0,0012 — уд. вес воздуха. Приводятся схема прибора для насыщения масла и его описание, а также график зависимости Y от d ВЭ для масел с d_1 при 20° от 0,880 до 0,910. Б. Энглин

См. также: Переработка природных газов и нефти. Происхождение нефти и природных газов 9Г37, 9Г84—9Г86, 9Г88—9Г90, 9Г138. Крекинг каталитический 9И29. Оборудование на нефтеперерабат. з-дах 9И55, 9И70, 9И86. КИП 9И132. Коррозия 9И187, 9И188, 9И194; 9И231, 9И233, 9И239. Техника безопасности 9И347, 9И351. Анализ и испытание нефтепродуктов 9Л5

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ
VIII

Рефераты 9Н1—9Н504 | № 9 | 10 мая 1961 г.

Н. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ, ЖИРОВ, МОЮЩИХ СРЕДСТВ, ФЛОТОРЕАГЕНТОВ И ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *Б. А. Николаев, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович, Ю. С. Чельцова*

9Н1. **Применение излучений в пищевой промышленности.** Berard A. Les radiations dans l'industrie alimentaire. «Rev. techn. ind. aliment.», 1960, 7, № 80, 100—102, 105—107, 176 (франц.).—Приведены общие законы, которым подчиняются электромагнитные излучения. Рассмотрены принципы воздействия ионизирующих излучений на облучаемый объект. УФ-лучи получают от спец. генераторов или от ртутных ламп с рефлектором. Для получения лучей определенной длины волны применяют фильтры. Для измерения УФ-излучений служат фотометры, но при промышленном применении УФ-лучей достаточно иметь прибор-детектор, регистрирующий не кол-во, а только наличие УФ-излучения. В. Корлякова

9Н2. **Применение холода для сохранения пищевых продуктов, влияние его на их питательную ценность и органолептические качества.** Рютов Д. Г. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 23, № 1—4, 327—338 (рез. нем., англ.).—Обзорная статья. Библ. 12 назв.

9Н3. **Быстрое замораживание пищевых продуктов.** Sáinz Ubarrechena Rogelio. Congelación rápida de alimentos. «Técn. industr.», 1960, 9, № 46, 109—113 (исп.).—Качество замороженных продуктов зависит от скорости их замораживания. Большинство продуктов замораживают при —30, —40° и скорости воздуха 2—6 *м/сек.* Помимо скорости замораживания, на качество замороженных продуктов влияет степень их свежести при замораживании, их подготовка, упаковка и условия хранения. Рекомендуют хранить замороженные продукты при низкой т-ре и высокой относительной влажности воздуха при незначительных их колебаниях. Г. Логинова

9Н4. **Обезвоживание и сушка [пищевых продуктов].** Török G. Dehydratation und Trocknung. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 23, № 1—4, 279—290 (нем.; рез. англ., русск.)

9Н5. **Теплота, как фактор, изменяющий вкус и аромат пищевых продуктов.** Deschreider A. R., Driessche S. van den. La chaleur, facteur d'altération de la saveur et de l'arôme des aliments. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 23, № 1—4, 313—326 (франц.; рез. нем., русск., англ.).—Рассмотрены причины ухудшения вкусовых свойств продуктов при консервировании тепловой обработкой: неферментативное потемнение, разложение (катализируемое металлами) отдельных компонентов продуктов с образованием в-в, ухудшающих вкус и аромат продуктов, воздействие остатков фунгицидов. Необходимы: разработка способов асептич. переработки продуктов, устранение загрязнения металлами, регулирование условий тепловой обработки. Г. Н.

9Н6. **Исследование применения сухих дрожжей для пищевых продуктов. I. Рецептуры кулинарных изделий с добавлением сухих дрожжей и пищевых смесей с умеренным содержанием дрожжей.** Ishii Ryuichiroh, Ohta Iso, Tanaka Aya, Kanbara Kumiko. «Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutr.», 1960, 13, № 2, 100—102 (японск.; рез. англ.).—Исследовано 34 рецептуры кулинарных изделий с применением сухих дрожжей *Mycotorula japonica*, выращенных на отработанных сульфитных щелоках. Из резюме авторов

9Н7. **Возможности применения радиоактивно-абсорбционных методов для контроля и регулирования в пищевой промышленности.** Kaffka Károly, Orient Ottó. Radioaktív abszorbciós módszerek alkalmazása élelmiszeripari mérési és szabályozási feladatoknál. «Élelm. ipar.», 1960, 14, № 10, 289—293 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Рассмотрены источники бета- и гамма-радиации, подходящие для применения в пищевой пром-сти, физ. характеристики абсорбции бета-, гамма- и рентгеновских лучей, и аппаратура, применяемая для этих излучений. Описаны две модели, сконструированные авторами, из которых одна является оборудованием для непрерывного контроля и измерения плотности (или конц-ии), основанным на абсорбции бета-лучей и применении изотопов $Sr^{90} — Y^{90}$. Другая модель состоит из измерителя плотности в непрерывном потоке по абсорбции гамма-лучей Cs^{137}. Из резюме авторов

9Н8. **Исследование роста *Aspergillus oryrae* на облученных пищевых продуктах.** Fields M. L., Ammerman G. R., Desrosier N. W. A study of the growth of Aspergillus oryzae in irradiated components of foods, «Food Technol.», 1960, 14, № 8, 407—409 (англ.).—В литературе имеются указания на ускорение загнивания некоторых плодов и овощей после воздействия на них ионизирующего облучения (ИО). Авторами исследовано влияние предварительного ИО крахмала, желатины, глюкозы и аспарагина на скорость роста на них *Aspergillus orizae* (*A. o.*). Питательные среды облучали линейным ускорителем электронов мощностью 5,6 *Мэв.* Приведены рецептуры питательных сред и режимы облучения. О развитии культуры судили по весу высушенного мицелия. Установ-

лено, что скорость роста *A. o.* на глюкозной и глюкозо-аспарагиновой средах повышается после предварительного ИО. На желатиновой среде изменения скорости роста не обнаружено. На крахмальной среде при дозах облучения 392×10^4 рад обнаружено замедление роста *A. o.* Авторы полагают, что ИО, по-видимому, может быть использовано как фактор улучшения питательных сред для микроорганизмов.

А. Семенова

9H9. **Применение катодно-лучевого полярографа для анализов пищевых продуктов.** Hetman J. S. The application of the cathode ray polarograph in food analysis. «Lab. Pract.», 1960, 9, № 8, 563—567 (англ.).—Полярографическим методом в р-ре, содержащем виннокаменную к-ту и HNO_3, могут быть определены одновременно Cu, Pb и Zn. Приведены методики определения металлов в какао, пиве, мясном экстракте, вине и безалкогольных напитках, а также аскорбиновой к-ты, сахарина, SO_2 и бензойной к-ты в последних.

Г. Н.

9H10. **Применение фотометрии пламени в анализе продуктов консервного производства.** Сагакова В. П., Любивая А. И., «Тр. Укр. н.-и. ин-та консервн. пром-сти, 1959, вып. 2, ч. I, 92—96.—Разработан пламеннофотометрич. метод определения Na в золе консервов по резонансным линиям при 589,0 и 589,6 *мμ* на фильтровом фотометре с оранжевым светофильтром ОС-12 и дополнительным жидкостным фильтром (7,5%-ный р-р $CuSO_4$ в 2-*см* кювете из плексигласа) с использованием пламени светильного газа (давление в распылителе 0,7 *атм*). Чувствительность определения Na 0,3 *γ/мл*. Калибровочный график прямолинеен при конц-ии Na <10 *γ/мл*, а далее несколько загибается к оси абсцисс, что не мешает определению Na до конц-ии 150 *γ/мл*. Определению не мешают Fe, Al, Mg, K, P, Cu, Sn, но мешает Ca. 10 *г* средней пробы озоляют, выпаривают с 2 н. HCl (2 раза по 5 *мл*), растворяют в 10 *мл* 2 н. HCl, фильтруют и разбавляют фильтрат водой до 100 *мл*. В 10 *мл* полученного р-ра осаждают Ca 2,5 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ и NH_4OH. CaC_2O_4 отфильтровывают, фильтрат разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют. Продолжительность определения 10—15 мин., относительная ошибка < 4,5%.

Н. Сабуров

9H11. **Ускоренный метод определения калия и натрия в консервах с помощью фотометрии пламени.** Сагакова В. П., Любивая А. И. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 10, 24—26.—По методике, описанной ранее, проведены пламеннофотометрич. определения Na и K в консервах. K определяли при 766,5 и 769,9 *мμ* с применением сульфидносеребряного фотоэлемента и комбинированного светофильтра (желатиновая пленка, окрашенная бриллиантовым зеленым + светло-красный светофильтр + 20%-ный р-р $CoNO_3$). Методика определения Na была описана ранее. Для определения точности данного метода в ряд консервов вносили K (или Na) в кол-вах 100—495 *мг* на 1 *кг*. Отклонения в кол-вах внесенного K (определенных по разности кол-в K, найденного в консервах с внесением и без внесения K) лежали между —2,1 и +2,2%. При определении Na эти отклонения находились в пределах от —4,0 до +2,0. Определение, не считая длительности озоления, занимает 5—10 мин. для K и 20—30 мин. для Na. См. также реф. 9H10.

Ю. Ч.

9H12. **Ускоренный метод определения содержания олова в консервах.** Сагакова В. П., Любивая А. И. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 37—40.—Разработан метод, основанный на применении реактива пирокатехинового фиолетового, дающего с оловом окрашенное комплексное соединение. Оптич. плотность р-ров измеряют на фотометре ФМС-56 при красном светофильтре (619 *мμ*). Метод пригоден для определения 0,5—40 γ олова в 1 *мл* р-ра при pH 3,5.

Г. Н.

9H13. **Новый способ извлечения, концентрирования и очистки водорастворимых кислотных красителей, содержащихся в пищевых продуктах и напитках.** Stelzer Dellinger Harald. Nuevo metodo para extraer, concentrar y purificar colorantes sinteticos acidos hidrosolubles en alimentos y bebidas. «An. bromatol.», 1960, **12,** № 1, 113—115 (исп.).—Образец растворяют в 20 *мл* воды, р-р пропускают через колонку с 15—20 *г* катионита I Merck, подкисляют фильтрат каплей лед. CH_3COOH, вносят 5 *г* Al_2O_3, декантируют, повторяют подкисление и адсорбцию новой порцией Al_2O_3, промывают Al_2O_3 этанолом, десорбируют краситель 20 *мл* воды с каплей NH_3 и окрашенный фильтрат хроматографируют на бумаге.

К. Герцфельд

9H14. **Применение хроматографии для исследования красителей в пищевых продуктах и фармацевтических материалах.** Stelzer Dellinger Harald. Aplicación de la cromatografia a la investigación de colorantes en alimentos, bebidas y productos farmaceuticos. «An. bromatol.», 1960, **12,** № 1, 9—18 (исп.; рез. нем.).—Описаны методики хроматографич. разделения и идентификации красителей, содержащихся в пищевых продуктах и фармацевтич. препаратах. Разработан метод отделения кислых красителей, растворимых в воде, от основных и природных красителей на окиси алюминия. Метод не требует применения сильных щелочей, к-т или нагревания. Основные красители разделяют на предварительно обработанной окиси алюминия.

Н. Сабуров

9H15. **Микробиологическое определение консервантов и других бактерицидных веществ в пищевых продуктах. Часть I.** Sándi Emil, Szántha János. Konzerválószerek és egyéb antimikróbás anyagok mikrobiológiai kimutatása élemiszerekben. I. rész, «Élelmiszervizsg. közl.», 1960, 6, № 6, 141—151 (венг.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Модифицирован метод Kluyver'a и Mossel'a (с применением в качестве тесторганизмов *Saccharomyces cerevisiae)*, основанный на измерении объема образующегося CO_2. Метод позволяет определять (в *г/л*): салициловой к-ты 0,142, бензойной и сорбиновой по 0,06, *n*-хлорбензойной 0,08.

Г. Н.

9H16. **Заражение воды и пищевых продуктов отравляющими газами и их обеззараживание.** Sánchez Capuchino A. La impregnacion y desimpregnacion de agua y alimentos contaminados por gases de guerra. «An. bromatol.», 1960, 12, № 3, 253—264 (исп.; рез. англ.).—Описаны способы обеззараживания воды и пищевых продуктов, отравленных хим. газами, приготовление реактивов. Приведены списки необходимых хим. реагентов для организации спец. аналитич. лабораторий.

Из резюме автора

9H17. **Санитарно-гигиенические указания для пищевых производств.** Holstein Ernst. Arbeitshygienische Hinweise zur Nahrungs- und Genuß-mittelherstellung. «Z. ges. Hyg.», 1960, 6, № 7, 396—401 (нем.).—

9H18. **Гомогенизатор для пищевых продуктов.** Pannasch K., Mehnert D. Homogenisiermaschine für Lebensmittel, «Lebensmittel-Ind.», 1960, 7, № 8, 393—396 (нем.).—Изложена теория эмульгирования и перечислены способы получения эмульсий. Разработана конструкция гомогенизатора для произ-ва соуса для рыбных блюд, содержащего (в %): томат-пюре 30, масла 10, кукурузной муки 5, воды 54,6, пряностей 0,4.

В. Гурин

9H19. **Взгляды руководства на контроль качества — проблема связи.** Pratt D. B. Jr. Management looks at quality control — a communications problem. «Cereal Sci. Today», 1960, 5, № 4, 90—92, 99 (англ.).—Обсуждаются примеры слабой связи между работниками по контролю качества зерновых товаров, их поставщиками, торговцами, потребителями и необходимый порядок организации ее усиления.

В. Базарнова

9H20. **Приспособления к прибору для определения удельной растяжимости клейковины.** Доманская

Ю. «Мукомольно-элеват. пром-сть», 1960, № 11, 29—30.—Описание приспособления для прокалывания шарика сырой клейковины при определении ее уд. растяжимости на приборе УРК и нагревателя для поддерживания в сосуде прибора т-ры воды 30°. Продолжительность прокалывания образца клейковины с применением приспособления сокращается до 8—10 сек., вместо затрачиваемых обычно 140—160 сек. Зная объем воды в сосуде и т-ру окружающей среды, по шкале нагревателя можно установить заданную т-ру воды в сосуде. Приведены схемы приспособления и нагревателя. Г. Джилавдарова

9Н21. Число седиментации как индекс характеристик замешивания теста на ранних стадиях селекции пшеницы. Zeleny Lawrence, Greenaway W. T., Gurney Georgia M., Fifield C. C., Lebsock Kenneth. Sedimentation value an an index of dough-mixing characteristics in early-generation wheat selections. «Cereal Chem.», 1960, **37**, № 5, 673—678 (англ.).—Исследование, посвященное связи между «числом седиментации» по Зелени (в модификации Пинкнея) и характеристиками механич. свойств теста (ХМС), полученными на регистрирующей месилке Миксограф. Оба показателя определяют содержание и «силу» гидратированных белков клейковины. Они требуют миним. кол-в зерна (50 *г* на миксограмму и 20 *г* на седиментацию). В качестве материала использованы два сорта яровой красной стекловидной пшеницы (хорошего и низкого хлебопекарного качества). Испытанию подвергали оба сорта и 159 скрещенных гибридов в стадии F_3. В таблицах приведены содержание белка (Б), числа седиментации (ЧС), характеристики замешивания (продолжительность, стойкость замешивания и угол разжижения), коэф. корреляции. Высокие коэф. установлены между ЧС и ХМС, а также Б. Низкие — между ХМС и Б. Приводятся преимущества метода ЧС и отмечается возможность его использования в селекции (снижение кол-ва зерна на одно определение до 2 *г*). Б. Н.

9Н22. Морфологические и химические особенности и питательная ценность кукурузы. Milatović Ljubo. Morfološke, kemijske osobine i hranidbena vrijednost kukuruzo, «Poljopr. pregl.», 1960, **9**, № 5, 185—194 (сербо-хорв.).—Статья посвящена урожайности, хим. составу и влиянию на них климатич., а также агротехнич. факторов. Даются элементарные сведения о структуре зерна. По данным 1957 г. во всем мире кукурузой было засеяно 89,8 млн. *га* (в Югославии 2,59 млн. *га*). В среднем с 1 *га* получали 18,3 *ц* зерна (в Югославии 21,9 *ц*). Лучшие югославские сорта кукурузы: Желтый зубан, дающий в среднем 174,2 *г* зерен на одном початке, вес 1000 зерен 24,2 *г*; Хрватица 146,6 *г*, соответственно 23,2 *г*; Осмак 129,2 *г* и 31,8 *г*; Чинквантин 112,0 *г* и 19,7 *г*. Хим. состав зерен упомянутых сортов колебался в пределах (в %): влага 10,6—12,6; белки 8,34—9,80; жиры 4,14—5,40; крахмал 66,76—69,29; целлюлозы 1,36—2,03; витамина (γ%): B_1 471—688; B_2 148—169; PP 13,95—16,89. З. Лебедева

9Н23. Влияние процесса замораживания на амилокластическую устойчивость, кристаллизацию и гидратационную способность риса. Roseman Arnold S., Deobald Harold J. Freeze-processing effects on rice, effect of freeze-processing on amyloclastic susceptibility, crystallinity, and hydration characteristics of rice. «J. Agric. and Food Chem.», 1959, **7**, № 11, 774—778 (англ.).—Исследование, проведенное с целью выяснения процессов ретроградации крахмала и других явлений при замораживании вареного риса. Рис Rexoro размалывали, варили, промывали и сушили на воздухе при обычной т-ре, а также путем замораживания сухим льдом в ацетоне с последующей сушкой 36—48 час. под вакуумом (давл. 50 μ рт. ст.). Часть образцов до сушки замораживали в контейнерах при —22° 24 часа, после чего хранили 48 час. при 4° и сушили. Образцы испытывали методом гидратации, гидролизом водн. суспензий препаратами α- (бактериальной) и β- (ячменной) амилаз, вязкости на амилографе и дифракции лучей рентгена. Гидратационная способность оценивалась путем деления веса образца после варки (с учетом потерь) при т-рах 65—100° на вес сухого риса. Различия гидратации размолотого вареного и замороженного риса оказались незначительными. Замораживание понижало кол-во мальтозы, образуемой амилазами. Сушка сублимацией повышала этот показатель, сравнительно с сушкой на воздухе. Амилографич. метод не дал результатов. Замороженный крахмал имел рентгенограмму, характерную для процесса ретроградации и кристаллич. состояния. Сделано заключение, что замораживание и воздушная сушка приводит к явлению, подобному ретроградации крахмала, которое контролируется испытанными методами, особенно гидролизом β-амилазой. Б. Н.

9Н24. Мельницы по производству манной крупы в Нормандии. Gomond H. La semoulerie de Normandie. «Techn. meunière», 1960, № 78, 9—11 (франц.).—Описание мельницы в г. Руане производительностью 600 *ц* манной крупы в сутки. Г. Д.

9Н25. Витаминизация муки. Абрам А. «Мукомольно-элеват. пром-сть», 1960, № 11, 12.—Описаны способы витаминизации муки в потоке на мельницах: а) непосредственным микродозированием витаминов в муку, идущую по шнеку после взвешивания на весах ДМ-100, дозирования на тарельчатом дозаторе или ДП-1, б) равномерным смешением муки и предварительно приготовленных смесей витаминов с мукой. Приведена схема витаминизации муки на мельнице № 4 в г. Риге. Г. Джилавдарова

9Н26. Аэросепарирование муки из стекловидной яровой пшеницы на фракции с размером, не достигаемым ситовым анализом. Grasza Rezsoe. The subsieve-size fractions of a hard red spring wheat flour produced by air classification. «Cereal Chem.», 1960, **37**, № 5, 579—593 (англ.).—Исследование, посвященное разделению муки аэродинамич. методом, по размеру, плотности и форме частиц, на фракции с различным содержанием белка (Б), проведено на муке (М) патент, выходом 86%, имевшей 13,8% Б, путем 7-кратного пропуска через воздушный сепаратор, по приведенной схеме. Исходная М и ее фракции (Ф) контролировались по выходу, размерам частиц, содержанию Б, плотности и насыпному весу, диастич. активности, влагоемкости по щел. пробе, механич. характеристикам теста на фаринографе, экстенсографе и другим показателям. Приведены микрофотографии частиц Ф, гистограмма содержания в них Б, дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц по размеру, таблицы данных анализа, кривые фаринограмм и экстенсограмм. Установлено, что стекловидная пшеница менее пригодна для фракционирования белка муки, чем мучнистая (перемещение белка внутри Ф 5,4 и 27,7% соответственно). С уменьшением размера частиц содержание влаги снижалось; кол-во Б, диастатическая активность, содержание золы, свободных жирных к-т, щелочное водопоглощение, насыпной вес, увеличивались. Плотность снижалась с увеличением Б. Значительно изменялись также кривые фаринограмм и площади экстенсограмм. Однако это изменение было менее заметным, чем у Ф мягкой мучнистой пшеницы и имело иной спектр распределения отдельных Ф. Содержание тиамина было заметно выше в Ф с значительным кол-вом Б и особенно с малыми размерами. В отличие от М мучнистой пшеницы, дающей, кроме высокобелковых Ф малого размера, лишь крахмалоподобный продукт, пригодный для изготовления пирожных, стекловидное зерно дает в грубых Ф и М, пригодную для хлебных изделий. Библ. 17 назв. Б. Н.

9Н27. Определение соотношения количеств бета-каротина и общих каротиноидов как метод выявления

добавки бетакаротина в пищевые продукты. De Giuli Gerolamo, Muntoni Francesco. Sul rapporto betacarotene: carotinoidi totali in funzione dell'accertamento dell'aggiunta di betacarotene nelle paste alimentari. «Boll. lab. chim. provinc.», 1960, 11, № 2, 141—146 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—На основании лабор. опытов предложен быстрый метод определения соотношения кол-ва вымываемых каротиноидов и их общего кол-ва в экстрактах макарон без применения инертного газа; лучшие результаты получены при экстрагировании на холоду. Подтверждено, что указанное соотношение часто превышает величину 10 в чистых продуктах, напр. в яичной лапше. Максим. кол-во вымываемых каротиноидов в чистых продуктах достигает ~15%. Из резюме авторов

9H28. Влияние примеси картофеля на физико-механические и биохимические свойства теста и качество хлеба. Влияние на картофена примеска върху физико-механичните и биохимичните свойства на тестото и качеството на хляба. Радоев А., Младенов Ас. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст-Пловдив», 1960, 7, 245—250 (болг.; рез. русск., франц.).—При замесе теста из пшеничной муки (выход 76%) добавляли 5—20% (к кол-ву муки) картофельного пюре. В полученном тесте отмечено увеличение поглощения влаги и газообразования, ускорение брожения, значительное уменьшение текучести. Хлеб, полученный с добавлением картофельного пюре, отличался меньшей эластичностью и большей мягкостью. Черствение хлеба замедлялось в первые 1—2 дня, на 3-й день степень черствения опытного и контрольного образцов хлеба уравнивалась, но опытный образец отличался меньшей эластичностью.

Г. Джилавдарова

9H29. Пробная выпечка с «перемешиванием» теста. Irvine G. N., McMullan Marion E. The «remix» baking test. «Cereal Chem.», 1960, 37, № 5 603—613 (англ.).—Предлагается новый метод пробной выпечки для выявления «силы» муки, поскольку стандартный безопарный метод дает не совсем удовлетворительные результаты: пшеницы (П) средней «силы» и высокого содержания белка (Б) дают часто лучшие результаты, чем «сильные» сорта. Рецептура метода: муки 100 г воды по потребности, дрожжей 3, сахара 2,5, соли 1, мальтозной патоки 0,3, дигидрофосфата аммония 0,1, бромата калия 0,0015. Процедура: замешивание 3,5 мин. (при 130 об/мин), брожение 165 мин. при 30°, перемешивание 2,5 мин., брожение 25 мин. (восстановление структуры), раскатка и формовка, расстойка 55 мин. при 30°, выпечка 25 мин. при 220°. Проведены испытания метода на 14 сортах очень сильных, сильных, средней силы и слабых П в сравнении с обычным безопарным методом и измерением: содержания Б, объема хлеба, пробы Зелени, развития и расслабления теста по фаринографу, площади экстенсограммы, водопоглощения муки по фаринографу и по обоим методам выпечки. Установлено, что объемы хлеба по новому методу имели прямую зависимость от «силы» муки, тогда как обычным методом очень сильные П имели меньший объем, чем сильные. Испытаны также канадские яровые П с средним и высоким содержанием Б, импортные озимые П и товарная мука различного сорта и содержания Б. Установлено, что новый метод выпечки позволяет установить большие отличия объема хлеба, зависящие от содержания Б. Сравниваются результаты, полученные новым методом, с другими методами и показателями, где намечается тесная корреляционная связь. Отмечается, что метод дает полезные сведения при введении новых современных методов технологии хлебопечения. Библ. 11 назв. Б. Н.

9H30. Пятнадцать лет кондитерской промышленности. Donth Arnošt. Patnáct let cukrovinkářského průmyslu. «Litsty cukrovarn.», 1960, 76, № 5, 99—100 (чешск.).—Описаны проведенные после 1948 г. мероприятия, обеспечившие развитие кондитерской пром-сти Чехословакии. Е. Ш.

9H31. Способы приготовления слоеного теста. Райчев Моско. Начини за производство на многолистни маслени теста. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 10—11, 31—33 (болг.).—Описаны 6 наиболее употребительных способов приготовления слоеного теста для кондитерских изделий. Г. Д.

9H32. Получение мягких нечерствеющих бисквитных изделий с применением сорбита. Bourreau M. L'obtention et le maintien du «Moel leux» des articles de biscuiterie par l'emploi du sorbitol. «Bull. Centre format. techn. et perfect. Union fabric. biscuits, biscottes, aliments diétét. et divers», 1959, № 2, 1—8 (франц.).—Проведены опыты по получению мягких нечерствеющих бисквитных изделий путем добавления в рецептуру инвертного сахара (ИС), сорбита (С), смеси С с нейтр. ИС, глицерина. Образцы хранили при относительной влажности 45—75% в течение 107 суток. Установлено, что особый эффект сохранения мягкости изделий С проявляет, если был предварительно смешан с нейтр. ИС и тщательно диспергирован в смеси компонентов теста. Рекомендуемое соотношение $^1/_3$ С (70%-ного) и $^2/_3$ нейтр. ИС. Дозировка полученного сиропа в тесто 10—15% от веса основных материалов при условии, что кол-во С не превысит 5% от веса сухих в-в готового продукта. В. Корлякова

9H33. Кокосовое печенье. Gray Frank J. Macaroon wafers. «Biscuit and Cracker Baker», 1959, 48, № 11, 46 (англ.).—Приведены рецептуры и способ изготовления печенья с применением тонкоизмельченного кокосового ореха и кокосового аромата. Выпечка ~7 мин. при т-ре 232°. В. Реутов

9H34. Автоматическое устройство для хранения и транспортировки сырья в бисквитном производстве. Parnall C. E. Automatic plant for bulk storage and handling of ingredients at a biscuit factory. «Mech. Handl.», 1960, 47, № 12, 770—774, 766—767 (англ.; рез. франц., нем., исп.).—Приведены схема и описание работы новой автоматич. установки для подачи сырья в бункера для хранения и в произ-во. Установлено 7 бункеров, емк. 31 т каждый. Скорость пневматич. подачи муки 18 т в час. Указано, что новая установка позволяет полностью автоматизировать процессы бисквитного произ-ва. Приведены рисунки.

В. Данилевская

9H35. Значение инвертного сахара. Broeg Charles B. Providing a balance with invert sugar. «Confect. Product.», 1960, 26, № 11, 1040, 1042—1045, 1070 (англ.).—Описаны состав и свойства инвертного сахара и его влияние на свойства сахарозы и других компонентов кондитерских изделий. Содержание инвертного сахара в его товарных фабрикатах доходит до 77%.

В. Корлякова

9H36. Станция непрерывного приготовления карамельного сиропа. Круглякова В. Ф. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», 1960, № 11, 31—33.—Описана схема непрерывного приготовления карамельного сиропа. Сахарный песок норией подается на сотрясательные сита, магнитами освобождается от ферропримесей и шнеком — дозатором подается в смеситель рецептурного сырья, куда поступают также вода и патока или инвертный сироп. Смеситель представляет собой трубу (2 м × 275 мм) с 2 валами, снабженными лопастями, перемешивающими массу и сообщающими ей поступательное движение; паровая рубашка обеспечивает нагревание массы до 60—70°. Патока или инвертный сироп подогреваются до 55—60°. Дозировка воды, патоки или сиропа производится плунжерными дозировочными насосами, приводимыми в действие одним общим электродвигателем через вариатор скорости. Из смесителя масса с влажностью 14—15% и т-рой 60—70° коловратным или плунжерным насосом

подается в змеевики варочной колонки карамельного вакуум-аппарата, омываемые греющим паром под давл. 5—6 *ат*. В змеевиках масса уваривается до влажности 12—13%, кристаллы сахара полностью растворяются. Время уваривания сиропа 2—3 мин. Производительность станции 25—30 *т* карамельного сиропа в смену. Г. Новоселова

9Н37. Производство твердой карамели. Packman W. Production of high boiled sugar goods. «Confect. Product.», 1960, 26, № 11, 1046 (англ.).—Описано произ-во карамели на крупных кондитерских фабриках. В. Корлякова

9Н38. Карамель и тоффи. Packman W. Now for softer eating lines. «Confect. Product.», 1960, 26, № 2, 129, 153 (англ.).—Рецептура и краткие сведения о способах изготовления незавернутой молочной карамели типа тоффи и тоффи для машинной резки и завертки. В. Реутов

9Н39. Изучение точки плавления масла какао. Nakanishi Yoshitsugu, Shiomi Shigeko. «Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 7, 370—376 (японск.; рез. англ.).—Точку плавления (ТП) масла какао (МК) определяли после хранения его в течение длительных периодов. Только при хранении в течение суток при 25° ТП оказалась равной 32—33°. Застывшее МК, повторно нагреваемое, имело ТП более высокую. МК, охлаждаемое 1 час при —50°, а затем нагреваемое при 29° 5 час., имело более высокую ТП. Температурный тангенс кривой застывания натурального шоколада, равный единице или меньше ее, показывает, что шоколад был неправильно темперирован. Б. Кафка

9Н40. Реология масла какао. II. Влияние температуры хранения на видимую вязкость. Sterling Clarence, Shimazu Fuminaga, Wuhrmann J. J. Rheology of cocoa butter. II. Effect of storage temperature on apparent viscosity. «Food Res.», 1960, 25, № 5, 630—633 (англ.).—Свежий образец масла какао растворяли, осветляли активированным углем, фильтровали и отгоняли р-ритель. Расплавленный жир после центрифугирования помещали в вакуум-эксикатор при 0°. Подготовленный образец масла помещали (по 5 *мл*) в вискозиметры и выдерживали 270 суток при 0, 17.5, 30, 45 и 60°, определяя вязкость при 31° через определенные интервалы. Увеличение вязкости было наименьшим для пробы при 0°, наибольшим при 60°. Приведены данные изменения вязкости. Часть I см. РЖХим, 1961, 6Н83. Б. Кафка

9Н41. Определение посторонних жиров в какаоизделиях. Woidich H., Gnauer H., Riedl O. Über den Nachweis von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.», 1960, 112, № 3, 184—190 (нем.).—Рекомендуемые разными авторами методы определения посторонних жиров в какаоизделиях не пригодны при существующих возможностях фальсификации. Наиболее эффективен газо-хроматографич. анализ, но и им можно определять только главные компоненты жирных к-т. В качестве более совершенного способа предлагают применять газохроматографич. метод с последующим сжиганием выходящих из газо-колонки метилового эфира жирных к-т в CuO-печи (950°) и определения кол-ва продуктов горения (CO_2 и H_2O) обычными способами. Приведены детальные указания для проведения описанного метода и кривые газо-хроматографич. анализа масла какао чистого и с примесями. В. Реутов

9Н42. Производство высококачественного шоколада на современной шоколадной фабрике. Koch J. Quality chocolate processing in the modern chocolate factory. «Confect. Product.», 1960, 26, № 11, 1021, 1023—1024 (англ.).—Основа произ-ва высококачественного шоколада — организация поточных линий. Аромат и вкус шоколада создаются главным образом при хим. обработке (ХО) бобов какао (БК), обжарке и коншировании. Эти стадии должны быть рационализированы. ХО щелочами и органич. к-тами необходимо применять к БК только после отделения их оболочки или даже по удалении части жира. Обжарку следует разделить на 2 стадии: точно рассчитанный процесс удаления влаги до требуемой нормы и последующее тепловое облучение волнами определенной длины, плотности в течение определенного времени для развития аромата. Коншировапие следовало бы вести в 2 приема: обработка в коншмашине до достижения требуемой текучести и гомогенности и дальнейшее размешивание в более простых устройствах для развития аромата. В. Корлякова

9Н43. Непрерывно действующая месилка для шоколадной массы. Maier Paul. Kontinuierlich arbeitende Knetmaschinen zur Herstellung von Schokolademassen, «Rev. internat. chocolat.», 1960, 15, № 8, 383—386 (нем.); 387—389 (франц.), 389—391 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 14, 59205.

9Н44. Применение орехов и ядер в кондитерском производстве. Packman W. Making use of nuts and kernels in confectionery. «Confect. Product.», 1960, 26, № 5, 450—451 (англ.).—Краткое описание известных способов использования орехов и других ядер в кондитерском произ-ве. Приведена рецептура и способ изготовления заварного марципана и кокосовых кубиков с применением кокосовой муки и желатины. В. Реутов

9Н45. Определение влажности арахиса. Greenblau N. The determination of moisture in groundnuts. «S. Afric. Industr. Chemist», 1960, 14, № 8, 158—162 (англ.).—Влажность определяли в аппарате Brown Duvel высушиванием в лучах ИК-лампы и в вакуум-сушилке (ВС). Соответственные навески измельченного арахиса: 100 *г*, 20—30 *г*, 2—5 *г*. В аппарате Brown Duvel после покрытия навески в колбе 150 *мл* растительного обезвоженного масла вода отгоняется при 175° и, конденсируясь в холодильнике, собирается в мерном цилиндре; колба снабжена контактным термометром, регулирующим т-ру нагревателя. ИК-лампа нагревает навеску, помещенную на весы. Высушивали в ВС при 95—100° и при давл. 100 *мм* рт. ст. Приведены результаты определения влажности в различных условиях. Сушка ИК-лампой дает лучшие результаты, близкие к результатам, получаемым в ВС, и требует меньшего времени, чем аппарат Brown Duvel. Б. Кафка

9Н46. Влияние добавок в помаду на скорость кристаллизации сахарозы. Зубченко А. В., Соколовский А. Л. «Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.», 1960, № 4, 56—60.—Исследовали влияние патоки, инвертного сахара, сорбита, белка молочного и яичного на скорость кристаллизации сахарозы (СКС) в пересыщенных р-рах. СКС определяли по изменению линейного размера кристалла, измеряемого при помощи универсального микроскопа МБИ-6. Установили: в чистом сахарном р-ре и в сахарных р-рах с инвертным сахаром СКС увеличивается с ростом коэф. пересыщения (КП), при добавлении же патоки она уменьшается. Небольшие кол-ва патоки (5%) при КП 1,1; 1,2 и 1,3 повышают СКС по сравнению со СКС в чистых сахарных р-рах. При добавлении сорбита СКС уменьшается с повышением КП. Яичный белок в кол-вах 0,2; 0,3% значительно понижает СКС. Молочный белок в тех же соотношениях меньше влияет на СКС. Е. Журавлева

9Н47. Основы производства нуги. Lees R. The principles of producing nougat. «Confect. Product.», 1960, 26, № 11, 1032—1033 (англ.).—Существует 2 типа нуги (Н): рассыпчатая (НР) и вязкая (НВ). НР содержит высокий процент сахара и быстро кристаллизуется. НВ отличается высоким содержанием патоки, способствующей сохранению аморфности, несмотря на малую влажность изделий и наличие в них орехов и

фруктов. Патоку можно заменить медом. Процесс приготовления нуги заключается в постепенном смешении уваренного сахаро-паточного сиропа, охлажденного до 93°, с взбитыми в пену яичными белками или желатиной. Наилучшее пенообразование происходит при pH 4,0. К Н добавляют рубленый жареный и бланшированный миндаль и другие орехи, глазированную вишню и пр. (10—15%). Орехи должны быть ⩾1 дня выдержаны в теплой сухой комнате. НВ режут в теплом состоянии, НР — после ее вызревания в теплой комнате. Производительность автоматич. резальной машины 100—300 разрезов в 1 мин. Указаны возможные дефекты Н, их причины и меры предупреждения.

В. Корлякова

9Н48. Исследование факторов, влияющих на выход и качество пектина из плодов гуавы. Pruthi J. S., Mookerji K. K., Lal Girdhari. A study of factors affecting the recovery and quality of pectin from guava. «Indian Food Packer», 1960, 14, № 7, 7—13, 19 (англ.).— В отдельных сериях опытов было изучено влияние на выход и качество пектина (П) в процессе его экстрагирования из плодов гуавы следующих факторов: рода применяемой к-ты и ее конц-ии, соотношения между сырьем и экстрагирующей смесью, кратности экстрагирования, продолжительности экстрагирования, применения в качестве экстрагирующего в-ва гексаметафосфата Na, состояния зрелости плодов. Результаты опытов контролировались по содержанию растворимых сухих в-в (Брикс) в вытяжке, ее pH, вязкости истечения, по выходу П в процентах, его эквивалентному весу, кол-ву метоксильных групп в П, содержанию ангидрида галактуроновой к-ты. Установлено: при сопоставлении соляной и лимонной к-т лучшие результаты получены с последней при конц-ии 0,75%; наилучшим соотношением между сырьем и водой является 1 : 2; наиболее выгодным является 2-кратное экстрагирование, обеспечивающее 92,2—92,6% выхода П, получаемого при 3-кратном экстрагировании; оптимальная продолжительность экстрагирования 60 мин. при т-ре 80°; добавление гексаметафосфата Na в кол-ве 2,5% по весу сырья увеличивает выход П с 0,8 до 1,2% по весу сырья без ухудшения качества П. Наиболее пригодными для использования в произ-ве П являются зеленые плоды в состоянии технич. зрелости. Проведено сравнительное испытание выхода и качества П из кожицы, мякоти и сердцевины, причем найдено содержание в них П: 1,68, 0,60 и 0,51% соответственно. П из сердцевины плодов обладает сравнительно более низкой способностью к студнеобразованию.

Л. Сосновский

9Н49. Получение пектина, пектинового экстракта и сахарного сиропа из корочки джек-фруктов. Bhatia B. S., Siddappa G. S., Lal Girdhari. Preparation of pectin, pectin extract and syrup from jack fruit rind. «Indian J. Agric. Sci.», 1959, 29, № 1, 75—77 (англ.).—Среднее содержание пектина (П) в кожице и сердцевине спелых джек-фруктов (ДФ) 1,22%, а в плодах — в целом 0,47%. Сухой порошок П из ДФ обладает студнеобразующей способностью в 200° по Тарр-Бейкеру. Наиболее целесообразно использование ДФ для получения пектинового экстракта (Э) с содержанием 20—25% растворимых в-в, пригодного к применению в произ-ве желе. Предлагается проводить экстрагирование П из ДФ в 0,3%-ном р-ре лимонной к-ты с розливом полученного Э в горячем состоянии в предварительно простерилизованную тару. 5 *г* Э достаточно для получения желе (с влажностью ~30%) из 65 *г* сахара при регулировании pH среды в пределах 3,1—3,5 добавлением лимонной к-ты. Э может быть использован для усиления студнеобразующей способности фруктово-ягодных полуфабрикатов, применяемых в произ-ве желе. Разработана технология получения из ДФ после извлечения из него П сиропа, содержащего ~34% сахара (в пересчете на инвертный сахар). Сироп содержит повышенное кол-во золы и не пригоден для пищевого использования; его рекомендуют применять при обработке табака.

Л. Сосновский

9Н50. Определение аскорбиновой кислоты в апельсинном мармеладе. Сайто С., Сака К., Йосимото Я. «Эйёгаку дзасси, Japan. J. Nutr.», 1960, 18, № 4, 163—166 (японск.; рез. англ.).—Исследовали причины потери аскорбиновой к-ты (I) при произ-ве и хранении апельсинного мармелада. Установлено, что большая часть I содержится в исходном материале — плодах. Потери I происходят при ее растворении в воде в процессе промывки. При хранении витаминизированного мармелада при 25—30° в течение недели потери I составляли 48%.

Т. Чегнова

9Н51. Промышленное и хозяйственное значение сои. Зайиц Борис. Промишлено и стопанско значение на соята. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 9, 33—34 (болг.).—Приведен состав соевых бобов. Рассмотрены способы и перспективы переработки сои.

Г. Д.

9Н52. Химико-технологическая оценка новых белорусских сортов земляники. Шапиро Д. К., Голомшток М. М., Орловская К. И., «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 7, 28—30.—Проведено хим.-технологич. испытание 6 новых белорусских сортов земляники. Лучшими для приготовления варенья и замораживания оказались Чайка и Минская. В качестве десертных — Искра и Лявониха.

Н. Сабуров

9Н53. Красный пигмент в корнеплодах свеклы (*Beta vulgaris*) — соединение пирола. Peterson R. G., Joslyn M. A. The red pigment of the root of the beet (*Beta vulgaris*) as a pyrrole compounds. «Food Res.», 1960, 25, № 3, 429—441 (англ.).—Подробно изучалась химия пигментов (П) свеклы (*Beta vulgaris*). П из свеклы подвергался титрованию; продукты восстановления бетанина также исследовались; CO_2 и CH_3NH_2 были выделены при щел. обработке. Изучался желтый П, переходящий в соединение красного цвета. Желтый П не содержал N и переходил в кислом р-ре в красный, также не содержащий N. Предполагается, что это фуран, аналог пироловых П. Приводится описание аппарата для щел. обработки, спектры поглощения и оптич. плотность бетанина при различных условиях.

Б. Кафка

9Н54. Каротиноиды каки. Curl A. Laurence. The carotenoids of Japanese persimmons. «Food Res.», 1960, 25, № 5, 670—674 (англ.).—Установлено, что 84% каротиноидов каки (*Diospyros kaki*) составляют ксантофиллы. Плоды каки богаты криптоксантином, зеаксантином и антераксантином. Эти ксантофиллы составляют соответственно 38, 18 и 10% общего кол-ва каротиноидов.

Г. Н.

9Н55. Локализация редуцирующих веществ в яблоках в связи с их стойкостью при хранении. Bogdanski Casimir-Antoine. Localisation du pouvoir réducteur dans la pomme en relation avec sa tenue au cours de l'entreposase frigorifique. «Rev. gén. froid», 1960, 37, № 5, 455—463 (франц.; рез. англ., исп.).—Определено содержание аскорбиновой к-ты в различных частях яблок. Исследована зависимость между поражаемостью различных частей яблок заболеваниями и содержанием аскорбиновой кислоты.

Г. Н.

9Н56. О влиянии фунгицидов на цвет яблок урожая 1958 года. Monin A. Sur un aspect particulier de la coloration des fruits en 1958. «Rev. agric. (Belg.)», 1960, 13, № 2, 211—216 (франц.).—Яблони опрыскивали различными фунгицидами и определяли интенсивность цвета зрелых яблок, пользуясь шкалой, составленной для каждого помологич. сорта (от 0 до 100 баллов). Установлено, что окраска французского ренета урожая 1958 г. оценена в среднем в кол-ве 6,3% баллом 100, 14,3% баллом 75, окраска яблок оранжевый пипин 17% баллом 100, 36,6% баллом 75. Отмечено, что для ренета кол-во ярко окрашенных плодов (оценка 100

75 и 50 баллов) было постоянным, кол-во плодов со слабовыраженной окраской варьировало в пределах оценочной шкалы, для пипина наблюдали прямо противоположную картину. В. Гурни

9Н57. **Свойства, состав и способы использования различных дикорастущих плодов. (I).** Benk Erich. Eigenschaften, Zusammensetzung und Verwendungsmöglichkeiten verschiedener Wildfrüchte. I. «Fruchtsaft-Ind.», 1960, 5, № 5, 176—181 (нем.).—Приведен хим. состав плодов и соков рябины лесной (*Sorbus aucuparia*) и моравской (*var. moravica*), шиповника и черной бузины (*Sambucus nigra*). Для рябиновых соков характерно высокое содержание аскорбиновой к-ты (520—800 *мг/л*). Рябина используется для изготовления сиропов против кашля, различных напитков, ликеров и водок. Из шиповника вырабатывают пюре для произ-ва мармелада, напитки, десертные вина, ликеры и растворимые в воде порошкообразные концентраты, содержащие 96,3% экстрактивных в-в. Ягоды бузины идут для изготовления муссов, компотов (часто в смеси с более сладкими ягодами), соков, напитков и вин. Сок бузины отличается высоким содержанием белков (2,25%) и минер. в-в (0,28—1,0%). В. Корлякова

9Н58. **О плодах боярышника.** Benk E. Über «Mehlbeeren» (Weißdornfrüchte). «Flüssiges Obst», 1960, 27, № 7, 27—28 (нем.).—Установлен состав (в %) плодов боярышника без семян (1 цифра) и водн. вытяжки (2 цифра), полученной при обработке плодов боярышника холодной водой (1 ч. на 1 ч. плодов боярышника): инвертного сахара 4,3—2,56; 5,12; фруктозы 1,92; 3,84; глюкозы 0,64; 1,28; сахарозы 0—0,15, 0; экстрактивных в-в несодержащих сахаров 10,7—9,09; 12,48; яблочной к-ты 0,57; 0,59; аскорбиновой к-ты 0,56—0,44; 1,6, растворимого пектина (пектат Ca) 0,66—0,80; 0,69, сорбита 2,1; 1,61; белковых в-в 1,32—1,71; 0,28 (растворимых белковых в-в в плодах боярышника 0,35); дубильных в-в 0,022—0,026; 0,030; минер. в-в 1,69—1,91; 1,88; фосфатов (P_2O_5) 0,12—0,14; 0,107; водорастворимых фосфатов в плодах боярышника 0,099—0,12; K 0,0601—0,610; 0,509; Ca 0,179, 0,2; формольное число 1,0—1,5; 0,95; хлораминовое число 11,6—14,3; 15,6. Плоды боярышника содержат 73,76—74,42% воды; нерастворимых в-в 11,24—13,78%. Водн. вытяжка содержит 17,6% экстрактивных в-в. Водн. вытяжка пригодна для изготовления сладких прохладительных напитков и лимонадов. Н. Сабуров

9Н59. **Химико-технологическое сортоиспытание ревеня.** Шорникова Н. М., Грушко М. Ф. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 10, 16—19.—Испытаны 13 сортов ревеня (средние данные урожайности черешков ревеня за 3 года, результаты исследования хим. состава свежих черешков, средние результаты трехлетних испытаний по изготовлению компотов из 5 отобранных сортов). Рекомендовано выращивание и переработка на компот, джем и повидло, кроме районированного сорта Виктория, 6 сортов ревеня, а также сорта Раннее Чудо в тех районах, где он будет давать урожай, близкий к урожаю стандартного сорта Виктория. Г. Джилавдарова

9Н60. **Внутритканевый газовый состав плодов и его изменение в процессе хранения.** Ципруш Р. Я. «Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та», 1960, 19, 183—193.—Показано, что внутритканевый газовый состав плодов резко отличается от состава атмосферы по содержанию CO_2 и O_2. Периферийные ткани содержат больше O_2 и меньше CO_2, центральные — почти один CO_2. Состояние почти полной анаэробности внутренних тканей является нормальным (нет признаков функциональных расстройств). В процессе хранения плодов общее содержание газа в них увеличивается в зависимости от длительности и способа хранения, содержание CO_2 уменьшается, а O_2 увеличивается. Конц-ия CO_2, создаваемая в траншеях в результате дыхания плодов, не вызывает избыточного накопления CO_2 в их тканях, но благоприятствует длительному хранению, лучшему сохранению их консистенции и хим. состава.

Из резюме автора

9Н61. **Механизм цветной реакции между бифенилом и формальдегидсерной кислотой.** Brieskorn Carl Heinz, Geuting Maria. Mechanismus der Farbreaktion zwischen Biphenyl und Formaldehyd-Schwefelsäure. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 7, 669—672 (нем.).—Применяемый при консервировании цитрусовых плодов бифенил (I) может быть обнаружен в кол-ве 2,5 γ при помощи формальдегидсерной к-ты. С конц. H_2SO_4 I не дает цветной р-ции. В присутствии же HCOH уже при комнатной т-ре образуется голубое окрашивание. При недостатке HCOH развивается красно-фиолетовая окраска, а при избытке — голубовато-зеленая. На основании этого разработана методика колич. определения I по спектру поглощения при 600 *мμ*. Б. Кафка

9Н62. **Вопросы холодильного хранения яблок.** Ginsburg L. Some aspects with regard to apple cold-storage. «Deciduous Fruit Grower», 1960, 10, № 2, 37—44 (англ.).—Для повышения возможного срока хранения яблок необходима тщательная сортировка яблок и закладка на хранение только здоровых плодов. В процессе хранения нужен тщательный периодич. контроль состояния плодов. Рассмотрены различные способы повышения стойкости яблок при хранении. Г. Н.

9Н63. **Холодильное хранение яблок и груш.** Paulin A. La réfrigération des pommes et des poires. «Arboricult. fruit.», 1960, 7, № 75, 6—11, 13 (франц.).—Практика хранения яблок и груш при т-ре от 0 до +2° показала, что холод замедляет протекание физиологич. процессов в плодах; холод положительно влияет на дозревание некоторых помологич. сортов груш, если после охлаждения (0°) их помещают в нормальные условия (15—18°). Установлено влияние ряда факторов на пригодность и поведение яблок и груш при холодильном хранении. В. Гурни

9Н64. **Образование мицеллия на поверхности плодов.** Moreau Claude, Moreau Hireille. Les efflorescences mycéliennes sur fruits. «Fruits», 1960, 15, № 5, 239—241 (франц.; рез. англ., нем., исп., русск.).—На поверхности хранящихся яблок (Голден делишез, Ренет дю Манс и Ренет Клошар) обнаружены мицеллии *Penicillium expansum* и *Fusarium moniliforme*. Для предотвращения их развития рекомендуется: понижение т-ры хранения, снижение влажности, улучшение вентиляции и циркуляции воздуха в ящиках. Необходимо также помещать на хранение только здоровые плоды, избегать конденсации влаги, снижать зараженность воздуха распылением фунгицида.

Из резюме авторов

9Н65. **Подготовка, замораживание и хранение на холодильнике спаржи, артишоков, зеленого горошка и стручковых бобов.** Muñoz-Delgado Ortiz Luis, Valdecantos Jimenez Antonio, Muñoz-Delgado Ortiz José Antonio, Pozo Fernandez Rafael, Estada Girauta Manuel. Preparación, tratamiento y conservación frigorifica, a largo plazo, de esparrago, alcachofa, guisante y judía verde. «Rev. frío», 1959, 4, № 3, 111—116 (исп.; рез. англ.).—Бланширование 4—6 мин. водой, подкисленной лимонной к-той до pH ~3,5 для торможения ферментативных процессов при хранении, не дало заметных результатов для спаржи, улучшило внешний вид артишоков и предупредило почернение листьев; хорошие результаты такое бланширование дало и для зеленого горошка и стручковых бобов; благоприятно для хранения замороженных горошка и бобов предварительное погружение в 0,1%-ный р-р аскорбиновой к-ты. Замораживание до —40° и хранение при —18, —20° производили в пакетах из полиэтилена, замороженные овощи сохранялись 12 месяцев. К. Герцфельд

9Н66. **Хранение свежих каштанов в ящиках с полиэтиленовыми пленочными вкладышами при охлаждении.** Lipovec Jánko. Skladište svežeg kestena u letvarcima s polietilenskim filmom i hlađenjem. «Tehnika», 1960, 15, № 7, «Prehran. ind.», 14, № 7, 97—98 (сербо-хорв., рез. англ.).—Доклад на X Международном конгрессе по холодильной технике (Копенгаген 19—26 августа 1959 г.). Отмечено, что хранение свежих каштанов в ящиках с полиэтиленовыми пленочными вкладышами при т-ре от 0 до —1° позволяет сохранять их долгое время свежими, вкусными, неповрежденными. Полиэтиленовая пленка хорошо сохраняет первоначальную влажность и выделяемый CO_2, который обеспечивает высокое качество плодов. При хранении в полиэтиленовой пленке за 4 месяца потеря веса плодов составляет лишь 0,5%, тогда как без нее потери за это же время достигают 36%, к тому же в этом случае плоды приобретают большую твердость и употребление их в пищу затруднено. Лишь при сочетании герметичной упаковки в полиэтиленовую пленку с холодильным хранением удается сохранить хорошее качество каштанов. Я. Муравин

9Н67. **Новый способ хранения винограда.** Колесник А., Огнева О., Конев В. «Сов. торговля», 1960, № 9, 41—44.—Показано, что обработка упаковочных материалов метабисульфитом калия значительно удлиняет срок возможного хранения винограда. Вкус и внешний вид его не меняются. Лучшие результаты дает хранение при ~0° и относительной влажности воздуха ⩽78%. Г. Н.

9Н68. **О действии оксидифенила на некоторые возбудители болезней плодов, овощей и картофеля.** Львова Н. М., Никитина К. В. «Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли», 1959, вып. 15, 72—75.—На чистых культурах микроорганизмов (возбудителей болезней картофеля, плодов и овощей) испытаны гетероауксин, α-нафтилуксусная к-та, х. ч. *о*-оксидифенил (I) и оксифенил технич. (смесь изомеров *о*- и *п*-фенилфенола). Положительные результаты получены лишь при применении I и технич. оксидифенила. I обладает как фунгицидным, так и бактерицидным свойствами, а в миним. дозах действует фунгистатически и бактериостатически. Хранение при 0—1° картофеля, обработанного I, показало целесообразность применения I совместно с метиловым эфиром α-нафтилуксусной к-ты (препаратом М-1), применяемым для предотвращения прорастания картофеля. Обработка картофеля I не вызывает нежелательных изменений. Г. Новоселова

9Н69. **Определение следов пентахлорнитробензола при помощи спектрофотометрирования в ИК-области.** Paulig G. Über eine infrarotspektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Pentachlornitrobenzol-Rückständen. «Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau», 1960, 56, № 10, 296—298 (нем.).—Пентахлорнитробензол (I) применяется для предохранения от порчи кочанов капусты, хранящихся на складах. Допустимое содержание I ⩽0,1 *мг/кг*. Существующие способы определения I р-цией Яновского и колориметрич. метод Аккермана неточны. Разработанный метод включает извлечение I из навески капусты (200 *г*) при помощи CCl_4, превращение I в пентахлоранилин (II) действием металлич. Zn в присутствии CH_3COOH, удаление мешающих соединений (жир и др.), спектрофотометрирование в ИК-области р-ра II в CCl_4 в кювете с толщиной слоя 5 *мм*. Получаемый спектр при 6—14 μ дает характерные пики. Приведены спектры для I и II и калибровочная кривая для II, показывающая подчинение этого соединения закону Ламберта — Бера. Б. Кафка

9Н70. **Применение ионизирующих излучений для удлинения возможного срока хранения картофеля.** Workman M., Patterson M. E., Ellis N. K., Heiligman F. The utilization of ionizing radiation to increase the storage life of white potatoes. «Food Technol.», 1960, 14, № 8, 395—400 (англ.).—Из четырех сортов картофеля прорастание трех при 5° предотвращалось дозой 5000 ф. э. р.; для третьего требовалась доза 7500 ф. э. р.; при 8° для всех четырех сортов требовалось 7500 ф. э. р. Облучение уменьшало снижение веса картофеля при хранении пропорционально относительному снижению прорастания, поэтому наиболее показательны результаты опытов при 55°. Г. Новоселова

9Н71. **Поведение при хранении картофеля, облученного рентгеновскими лучами.** Berger A. Lagerverhalten röntgenbestrahlter Kartoffeln, «Atompraxis», 1960, 6, № 8, 301—308 (нем.; рез. англ., франц.).—Показано, что рентгеновские лучи очень малой жесткости могут быть применены для предотвращения прорастания картофеля в процессе хранения. Рекомендуется при облучении поворачивать картофель для облучения всей его поверхности. Позднее облучение более эффективно во время прорастания, чем сразу после окончания периода покоя (при равных дозах облучения образуется меньшее кол-во ростков). Наблюдается также уменьшение сморщивания, обусловленного потерей влаги. При должных условиях хранения сморщивание непроросшего картофеля в дальнейшем уменьшается. Хорошие результаты дает хранение облученного картофеля в перфорированных мешках из полиэтилена. Из резюме автора

9Н72. **Влияние хранения на содержание аскорбиновой кислоты в картофеле, облученном гамма-лучами.** Panalaks T., Pelletier O. The effect of storage on ascorbic acid content of gamma radiated potatoes, «Food. Res.», 1960, 25, № 1, 33—36 (англ.).—Установлено, что после облучения картофеля γ-лучами содержание в нем аскорбиновой к-ты (I) не зависит от дозы излучения. Основные потери I происходят при хранении, причем хранение при 4° вызывает меньшие потери I, чем при 20°. Так как часть разрушенной I при хранении при низкой т-ре может быть впоследствии восстановлена (от 8 до 11 *мг* на 100 *г*), то, очевидно, что окисление I отчасти протекает обратимо. Потери I в образцах, хранившихся 4, 5 и 9 месяцев, приблизительно одинаковы. Н. Сабурова

9Н73. **Определение витамина С в морозобойных плодах цитрусовых.** Mosqueira A., Pazos L. R., Gruz N. Determinación de vitamina C en agrios helados. «Farmacognosia», 1959, 19, № 54, 321—332 (исп.).—Установлено, что в плодах апельсинов и лимонов, поврежденных морозом, содержание аскорбиновой к-ты значительно понижено, за исключением апельсинов с красной мякотью (корольков), содержащих ее 50 *мг%*. Явной зависимости между плотностью плодов, понижающейся со степенью поврежденности, и содержанием в них витамина не найдено. К. Герцфельд

9Н74. **Применение метода Roe J. H. для определения содержания аскорбиновой кислоты в продуктах растительного происхождения.** Szőke Katalin. A ROE-féle aszkorbinsav maghatározási módszer alkalmazása növényi anyagokra. Élelmiszervizsg. közl., 1960, 6, № 4—5, 121—128 (венг.; рез. нем., англ., франц.).—Определяли содержание аскорбиновой к-ты (I) в перце, томатах, стручковой фасоли и плодах шиповника. При помощи метода Roe J. H. и Kuether C. A. (см. Science, 1942, 95, 77) установили влияние в-в, мешающих определению I. Кривая экстинкции озазона в продуктах растительного происхождения в значительной степени отклонялась от кривой для чистого озазона I, что указывало на наличие в-в, мешающих определению I. Для отделения мешающих в-в применили метод хроматографии на бумаге. Установили, что экстинкция неразделенных озазонов значительно отличается от истинной экстинкции чистого озазона I. Для исследованных продуктов экстинкция посторонних в-в увеличивала на 20—40% найденную величину экстинкции озазона I. По резюме автора

9Н75. **Тофу из японских и американских соевых бобов.** Smith Allan K., Watanabe Tokuji, Nash Arlo M. Tofu from Japanese and United States soybeans. «Food Technol.», 1960, **14**, № 7, 332—336 (англ.).—Тофу изготовляют в Японии путем осаждения сгустка Са-солью из горячего водн. экстракта цельных соевых бобов. Тофу содержит (%): белка 6, жира 3,5, углеводов 1,9, золы 0,6, воды 88. Нарезанное кусочками тофу добавляют в суп или поджаривают в жире. Установлено, что из различных сортов сои США и Японии получается тофу более или менее различного цвета и консистенции. Выход тофу также зависит от сорта. Исходное содержание белка и масла в сое влияет на их содержание в готовом тофу и его выход. Г. Н.

9Н76. **Опыты по производству деликатесных огурцов из полуфабрикатов.** Deák Tibor. Kísérletek csemege uborka készítésére előtartósított nyersanyagból, «Konzerv-és paprikaipar», 1960, máj.-jun., 99—104 (венг.; рез. русск., нем.).—Подвергнутые тепловой обработке огурцы сохранялись в течение многих месяцев без брожения в заливке, содержащей (в %): сорбиновой к-ты 0,1, уксусной к-ты 1,5, соли 2,5. Готовый продукт из этого полуфабриката не был отнесен к 1 сорту по цвету и вкусу, но имел удовлетворительную консистенцию. Для достижения должного вкуса требовалось увеличение кол-ва сахара. Опыты продолжаются. Из резюме авторов

9Н77. **Линия переработки огурцов на венгерских консервных заводах.** Дьенеш К. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 40—41.—Линия включает: инспекционный ленточный транспортер, тросовую калибровочную машину, непрерывно действующую ленточную моечную машину, барабанную моечную машину (для обработки огурцов водой при 60°), щеточную машину (для удаления размягченного воскового слоя), циркуляционный конвейерный моечный стол (ручная укладка в банки), стол для заливки рассолом (при 90—95°), закаточную машину (для укупорки под вакуумом) и открытый стерилизатор непрерывного действия (банки емк. 5 *л* стерилизуют по ф-ле (20—25—30)/100°, а банки емк. 1,25 *л* — по ф-ле (15—20—25)/100°), непрерывно действующий охладитель (до 35—40°). Г. Н.

9Н78. **Производство хрустящего картофеля в Англии.** Рогачев В. И. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 41—44.—Очищенный, нарезанный ломтиками картофель промывают (для удаления с поверхности крахмала и растворимых в-в), обжаривают в арахисовом масле (зимой 2—2,5 мин. при ~170°, летом 1,25—1,75 мин. при ~180°), после стекания масла охлаждают на транспортере длиной ~15 *м* и упаковывают, вкладывая в пачки с картофелем пакетики с солью, а иногда посыпая сухим соусом. Г. Н.

9Н79. **Исследование применения инфракрасных лучей для производства жареного картофеля.** Mohr W. P., Asselbergs E. A., Ferguson W. E. Studies in the application of infra-red for the production of French fries. «Amer. Potato J.», 1960, **37**, № 8, 268—273 (англ.).—Бланширование картофеля в масле с применением кварцевой ИК-лампы повышает выход продукции после первой стадии процесса на 8—12%, а после второй на 4—8% в сравнении с обычным способом обжарки в масле. Содержание масла в готовом продукте понижается на 2—4%. Г. Новоселова

9Н80. **Об улучшении качества чернослива, предназначенного для экспорта.** Димитров Коста. За подобряване качеството на сушените сливи за износ. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 9, 16—17 (болг.)

9Н81. **Компоненты кристаллических отложений на поверхности сушеных плодов.** Miller M. W., Chichester C. O. The constituents of the crystalline deposits on dried fruit. «Food Res.», 1960, **25**, № 3, 424—428 (англ.).—При помощи хроматографии на бумаге установлено, что налет, образующийся на сушеных инжире и сливах, содержит глюкозу и фруктозу, следы лимонной и яблочной к-т, а также лизин, аспарагин и аспарагиновую к-ту. Налет на абрикосах и персиках содержит, кроме того, сахарозу и большие кол-ва аспарагина и аспарагиновой к-ты. Налет на изюме подобен налету на инжире, но содержит еще большие кол-ва виннокаменной к-ты. Не установлено присутствия дрожжей. Г. Новоселова

9Н82. **Некоторые технологические проблемы в развитии плодоовощеконсервной промышленности Индии.** Jain N. L., Randhawa G. S. Some technological problems in the development of fruit and vegetable preservation industry in India. «Indian Food Packer», 1960, **14**, № 6, 9—13 (англ.).—В консервировании плодов и овощей в Индии за последние 30 лет имеются известные успехи, но, в частности, в вопросах оснащенности произ-ва и качества продукции она отстает от передовых стран. Пока что неудовлетворительно поставлено обеспечение высококачественным сортовым сырьем. Этому мешает несогласованность производителей плодоовощного сырья, стремящихся реализовать ранние и лучшие плоды на рынке по дорогим ценам. В переработку поступают зачастую мандарины с глубоко расположенными семенами, что не дает возможности изготовлять из них компоты, или ананасы с беловатыми матовыми пятнами в мякоти и т. д. Недавно при Индийском с.-х. исследовательском ин-те открыто отделение консервирования плодов и овощей. Отделение проводит сортоиспытание горошка и томатов, используя опыт разных стран. Консервные предприятия размещены главным образом в крупных городах. Это ухудшает условия доставки сырья и снижает его качество. Общий объем произ-ва консервов в Индии составляет пока еще всего лишь ~60 *г* на душу населения в год. Необходимо значительное усовершенствование техники и технологии — механизация очистки корнеплодов, применение яблокочисток с производительностью 200—300 плодов в 1 мин. и т. д. Применение непрерывнодействующих стерилизаторов под давлением пока еще невозможно, но открытые стерилизаторы-охладители уже могут использоваться. Изготовление многих типов механизированного консервного оборудования можно легко наладить внутри страны. Должен быть разрешен вопрос организации качеств. контроля произ-ва и продукции: оптимальной зрелости сырья, конц-ии сиропов, герметичности укупорки банок, качества соли и хим. консервантов и т. д. А. Наместников

9Н83. **Развитие программы исследования горошка для консервирования.** Gianpaolo, Andreotti Rodolfo, Casoli Umberto, Pelizziari Anita, Rinaldini Vittorio de. Sviluppo del programma di recerche sui piselli per conserve. Silvestri. «Ind. conserve», 1960, **35**, № 2, 113—122 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Дана окончательная оценка 15 промышленным сортам горошка, прошедшим 3-летний цикл исследования. Приведены результаты, полученные для сортов горошка, исследованных в 1959 году. Резюме авторов

9Н84. **Превращения красящих веществ зеленого горошка при стерилизации теплом и γ-лучами.** Рогачев В. И., Фрумкин М. Л., Ковальская Л. П., Егорова К. В. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 19—24.—Установлено, что превращения красящих в-в бланшированного и небланшированного зеленого горошка (ЗГ) при стерилизации нагреванием и γ-лучами качественно различны. При тепловой стерилизации хлорофиллы исчезают, образуется большое кол-во феофитинов, придающих бурый цвет. При облучении свежего ЗГ с неинактивированной ферментной системой (напр., при дозе 1,5 млн. рад) хлорофиллы частично превращаются в хлорофиллиды, по цвету близкие к ним. ЗГ имеет приятный зеленый цвет, при хранении несколько бледнеющий (при образовании феофорбидов). Изменение цвета ЗГ можно предотвратить бланшированием (перед облучением) для преду-

преждения превращения хлорофиллов в хлорофиллиды и далее в феофорбиды. Из резюме авторов

9Н85. **Использование высоковитаминозного перца Молдавии для изготовления консервов.** Барер Т. Л., Кручинина М. М. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 25—26.—Плоды перца технич. зрелости содержат аскорбиновой к-ты 95—178 *мг*%, сухих в-в 5,8—7,4%, а плоды биологич. зрелости соответственно 143—178 *мг*% и 9,4%. Консервы из зрелых плодов перца Молдавии отличаются хорошими вкусовыми качествами и высоким содержанием витаминов. Используя плоды биологич. зрелости, можно удлинить сезон изготовления консервов. Г. Н.

9Н86. **Консервированные томаты с высокими вкусовыми и диетическими свойствами.** Mrożewski S. Podniesienie wartości spożywczej konserw pomidorowych. «Przem. spożywczy», 1960, 14, № 8, 34—36 (польск., рез. англ.).—Томатный сок, обычно применяемый в качестве заливки при консервировании томатов, заменили протертыми сельдереем, петрушкой, луком с добавлением сахара, соли и специй. Вкусовые и питательные свойства консервированных томатов значительно повышаются. Содержание аскорбиновой к-ты близко к содержанию ее в свежих томатах. Из резюме автора

9Н87. **Измерение консистенции овощных продуктов.** Jongh E. de, Haken J. W. Consistentiemeting aan tuinbouwprodukten. «Conserva», 1960, 9, № 1, 1—13 (гол.).—Описаны вискозиметры и консистометры, особенно подробно приборы для определения зрелости зеленого горошка и сопоставлены коэф. корреляции измерений при помощи тендерометров и матурометров разных конструкций; найдено, что все описанные приборы пригодны для объективного определения степени зрелости горошка, так как она связана с кол-вом нерастворимого в спирте сухого в-ва. К. Герцфельд

9Н88. **Паромасляная печь с автоматическим регулированием процесса обжаривания овощей.** Рабинер Н. Я., Кунянский Н. А., Зейгерман И. Ю., Клевицкий З. С. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 5—8.—Описана механизированная печь с автоматич. регулированием уровня водяной подушки и длительности обжаривания, созданная Украинским н.-и. ин-том консервной пром-сти и СКБ «Продмаш» Одесского совнархоза. Печь установлена на Измаильском консервном комбинате. Производительность печи 2000 *кг* кабачков кружками в час. Поверхность нагрева 45,45 *м*², вес масла в печи 900 *кг*, коэф. сменяемости масла 1,5. Г. Новоселова

9Н89. **Некоторые вопросы производства соков.** Нечаев Л. Н. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 8, 20—22.—Рекомендуют применение бескислородного способа консервирования сока сниженными дозами пищевых консервантов. Такой сок может быть доставлен на з-д, оборудованный дегазаторами, вакуумнасосами, холодильниками, пастеризаторами, стерильной бескислородной линией розлива, где после освобождения от летучих консервантов будет стерильно и бескислородно разлит в бутылки. Для приготовления соков пригоден только здоровый, вызревший и не мятый виноград. Целесообразно промывание винограда (с дезинфекцией) совместить с продуванием. Общепринятые способы отделения сока не допускают бескислородного консервирования, поэтому следует пересмотреть оборудование и технологию. Гребнеотделяющая машина, обогащающая раздавленные ягоды кислородом, должна быть исключена. Непригодны открытые стекатели. Следует применять для отделения сока дробилку с насосом и закрытый стекатель, а для дожима — непрерывно действующий пресс. Ягоды подавать через дозирующий дезинфицирующий бункер. Для сока отбирать только самотек или самотек и сусло первого давления. Г. Новоселова

9Н90. **Овощные соки.** Dupaigne P. Les jus de légumes. «Bull. techn. inform. ingrs serv. agric.», 1960, № 148, 181—206 (франц.).—Освещены: история развития произ-ва соков, хим. состав плодов и овощей, используемых для приготовления соков, ботанич. названия овощей, способы произ-ва овощных соков; внешний вид, цвет, запах и стойкость соков при хранении; способы улучшения вкусовых и ароматич. качеств путем подкисления (добавление пищевых к-т или смешивание с кислыми соками); защита от окисления (деаэрация под вакуумом, добавление антиоксидантов, подкисление); стабилизация теплом (пастеризация, стерилизации), комбинированная обработка деаэрацией, мгновенным нагреванием под давлением (125°, 1 сек.) и быстрым охлаждением; консервирование (сернистой, бензойной, салициловой и сорбиновой к-тами); концентрирование; микробиологич. порча соков при хранении и ее предотвращение (пастеризация, стерилизация, подкисление). Библ. 166 назв. В. Гурин

9Н91. **Производство виноградного сока на Измаильском консервном комбинате.** Талин А. А., Слюсаренко Н. А. «Консерн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 10, 6—8.—Описана усовершенствованная технологич. схема произ-ва сока, включающая: вентиляторную моечную машину, инспекционный транспортер, дробилку с гребнеотделителем (эграпомпа), пресс Колен, пакпресс, центробежный насос, сепаратор фирмы «Бертуцци», сепаратор системы де Лаваля, подогреватель, деаэратор, пластинчатый пастеризатор, выдерживатель сока, водяной охладитель, трубчатый рассольный охладитель. Г. Д.

9Н92. **О составе соков цитрусовых плодов.** Benk E. Über die Zusammensetzung der Säfte von Zitrusfrüchten. «Flüssiges Obst», 1960, 27, № 8, 12—13 (нем.).—В ФРГ производят главным образом соки (С) апельсинов, грейпфрутов и смеси их с соком танджеринов. С мандаринов, померанцев и лимонов в ФРГ применяют только как исходный продукт для безалкогольных и алкогольных напитков. Апельсинный С по нормам ФРГ может быть мутным; добавление эссенций, ароматич. в-в (АВ) и красок не допускается. В лимонный С, идущий для переработки, разрешена добавка АВ кожуры. Добавление к цитрусовым С воды, инвертного сахара, лимонной к-ты, искусств. замутняющих в-в, соков из незрелых или испорченных плодов является фальсификацией. Продукт, представляющий собой «сок», извлеченный из цельного апельсина вместе с кожурой, не является истинным соком и может быть использован только как основа для освежающих напитков. Приведен хим. состав С цитрусовых плодов. В. Корлякова

9Н93. **Об изменении пищевой ценности консервированных виноградных соков.** Марх А. Т., Щербакова Е. В. «Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти», 1959, 9, № 2, 27—38.—Опыты показали, что основные физ.-хим. и хим. показатели сока при произ-ве и хранении изменяются мало. Значительно изменяется содержание в-в, находящихся в соке в малых кол-вах (аминокислоты, дубильные и минер. в-ва, в том числе микроэлементы), которые в большей степени обусловливают диетич., лечебные и вкусовые свойства сока. При хранении в течение 15—16 месяцев содержание аминокислот уменьшается на 27,3—69,7% от исходного, дубильных в-в на 9,75—89,2%, минер. в-в на 18—40,7%. Уменьшение содержания отдельных микроэлементов достигает 85,4%. Это можно объяснить тем, что они большей частью входят в состав белков и органоминеральных комплексов, которые легче всего переходят из золя в гель и удаляются при декантации и фильтрации. Дальнейшее совершенствование технологии произ-ва сока должно иметь целью не только ослабление меланоидиновых р-ций и окислительных процессов, но и стабилизацию микрофакторов, повышающих вкусовые качества и пищевую ценность. По резюме авторов

9Н94. Бактерицидное действие масла кожицы апельсинов и D-лимонена в воде и апельсинном соке. I. Фунгицидное действие против дрожжей. Murdock D. I., Allen W. E. Germicidal effect of orange peel oil and D-limonene in water and orange juice. I. Fungicidal properties against yeast. «Food Technol.», 1960, **14**, № 9, 441—445 (англ.).—Исследовали эффективность фунгицидного действия апельсинного масла и D-лимонена в отношении дрожжей *Zygosaccharomyces major* в воде и апельсинном соке при 25°. Эти масла обладали активностью в конц-ии 0,02% в воде (pH 7,0) и в апельсинном соке в конц-ии 0,1%. D-лимонен оказался более эффективным, чем апельсинное масло, как в воде, так и в апельсинном соке. Эти масла в апельсинном соке более эффективны при pH 6,0 и 7,0, чем при pH 3,0 и 4,0. D-лимонен в конц-ии 0,1% в апельсинном соке при pH 7,0 (с подщелачиванием NaOH) подавлял полностью развитие дрожжевых клеток через 3 часа, при начальном содержании их 1 000 000 на 1 *мл*. Эта же конц-ия масла необходима для подавления 100 000 дрожжевых клеток в 1 *мл* при pH 3,0 (с подкислением лимонной к-той). Консервирующее действие Na-бензоата может быть значительно усилено добавлением этих эфирных масел, являющихся его синергистами.
По резюме авторов

9Н95. Процессы меланоидинообразования в томатном и виноградном соках. Марх А. Т., Цвилинг А. Я. «Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти», 1959, 9, № 2, 21—25.—Показано, что меланоидинообразование в томатном соке происходит в основном в жидкой фазе. Длительная тепловая обработка фильтрованного томатного сока приводит к выпадению темно-коричневого аморфного осадка, значительно снижается показатель цветности, уменьшается кол-во коллоидов (на этом этапе установлено присутствие в соке CO_2 и пиррола). Установлен элементарный состав осадков томатного и виноградного соков. Он близок к составу модельных р-ров меланоидинов и гуминовых веществ.
Из резюме авторов

9Н96. Потемнение аскорбиновой кислоты. Jackson Scott F., Chichester C. O., Joslyn M. A. The browning of ascorbic acid. «Food Res.», 1960, **25**, № 4, 484—490 (англ.).—Для выяснения механизма потемнения цитрусовых соков изучали влияния света и тяжелых металлов (ТМ) на разб. буферные р-ры аскорбиновой к-ты (I). Применяли перекристаллизованные I и лимонную к-ту и перегнанную уксусную к-ту. В спец. аппарате при различных условиях через забуференный р-р I (pH 7,0) пропускали чистый O_2. Выделяющуюся CO_2 определяли титрованным NaOH. Изменение цветности р-ров I контролировали по оптич. плотности. Установлено, что р-ция потемнения I при pH 7, вызываемая действием кислорода, дает ряд промежуточных продуктов, чувствительных к свету и ТМ. Свет и ТМ замедляют скорость потемнения I, максимум поглощения света р-ром I достигается при повышении т-ры. В системе, лишенной ТМ, дегидроаскорбиновая к-та или дикетогулоновая к-та, образующиеся из I, слегка увеличивают скорость потемнения. CO_2 при pH 7,0 образуется в основном из I и меньше 4% CO_2 получается из буфера.
Б. Кафка

9Н97. Флавоноиды — естественные стабилизаторы *l*-аскорбиновой кислоты. Davídek Jiří. Flavonoidy — přirozené stabilizátory kyseliny L — askorbové. «Průmysl. potravin», 1960, 11, № 5, 267—270 (чешск.).—Исследовали возможность стабилизации *l*-аскорбиновой к-ты (I) в натуральных плодовых соках и концентратах флавоноидами апельсинов (концентрата) и соком черной смородины. Содержание I определяли полярографически. Разрушение I изучали в присутствии ионов Ag и Cu, которые являются наиболее активными его катализаторами. Выяснено, что при pH 3,6—5,3 конц-ия 0,13% флавоноидов апельсинов достаточна для полного подавления влияния металлов (конц-ия Ag и Cu 10^{-6} *M*). Смесь флавоноидов стабилизирует I при т-ре до 40°, при этом к-та разлагается так же, как и в отсутствие металлов. Сок черной смородины обеспечивает тот же результат при конц-ии $\geqslant$6,7%. Предложено флавоноиды использовать для консервирования продуктов переработки плодов. Библ. 8 назв. Д. Яшев

9Н98. О необходимости установления максимально допустимого содержания плесеней в продуктах переработки плодов. Cultrera Rolando, Delindati Gemma, Trifirò Emerico. Sulla necessitá di stabilire in contenuto massimo di muffe nei derivati industriali della frutta. «Ind. conserve», 1960, **35**, № 3, 212—219 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Приведены данные, характеризующие содержание сухих в-в, аскорбиновой к-ты и плесеней в плодовых соках, вырабатываемых в различных зонах Италии, а также некоторых соков из США, Испании, Австралии, Южной Африки. Отмечена необходимость определения (методом Говарда) содержания плесеней в сырье для произ-ва соков, нектаров, сиропов, желе, мармеладов и джемов. Рекомендуют контролировать качество сырья путем определения содержания плесеней в готовых продуктах. Высказаны соображения о максимально допустимых кол-вах плесеней в различных продуктах.
Г. Новоселова

9Н99. Электросепарирование виноградного сока. Гасюк Г. Н., Матов Б. М. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 7, 3—6.—Разработан метод, облегчающий удаление взвешенных частиц пропусканием через сок постоянного электрич. тока. При этом происходит электролиз воды с выделением O_2 и H_2. Поднимаясь, пузырьки газа адсорбируются на взвешенных частицах и увлекают их на поверхность жидкости, где они скапливаются в виде «шапки», которую легко удалить. Анод изготовляют из угля или графита, а катод — в виде сетки из металла, инертного к обрабатываемой жидкости. Сетку располагают по всему дну аппарата. Высота аппарата $\geqslant$70—100 *см*, расстояние между электродами 5—50 *мм*. Т. Сабурова

9Н100. Расчет давления в стеклянной бутылке при пастеризации сока, насыщенного углекислым газом. Коган Ф. И. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 8, 9—10.—В предложенной Жаданом ф-ле для определения давления в стеклянных банках (Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1938, № 1) не учтено влияние CO_2, выделяющегося из газированного сока во время пастеризации. Для точного расчета давления в бутылках необходимо знать парц. давление CO_2 в паро-газовой смеси. На основе замера давления в бутылках при пастеризации виноградного сока, насыщенного CO_2, а также полностью дегазированного, построены кривые зависимости начального содержания CO_2 в соке от парц. (равновесного) давления его в газовой фазе при 70° (т-ре пастеризации) и различном давлении паровоздушной смеси и расчетным путем найдены значения величины m — постоянного коэф., зависящего от давления паро-воздушной смеси над соком. Парц. давление CO_2 (x) в паро-газовой смеси находят по ф-ле $x = y/m$, где y — начальное содержание CO_2 в об.%. Общее давление в бутылках при пастеризации сока равно сумме давления паро-воздушной смеси и парц. давления CO_2.
В. Гурни

9Н101. Некоторые вопросы концентрирования фруктовых соков. Сенеш М., Надабан П. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 10, 30—33.—Обзор способов: концентрирования замораживанием; концентрирования при низких т-рах с применением выпарных аппаратов Себава, Кестнер, Лагияр (приведены схемы работы холодного выпарного аппарата и выпарного аппарата Лагияр); концентрирования при средних т-рах на выпарных аппаратах австрийской фирмы Фогелбуш и английской фирмы АПВ (приведены схемы), концентрирования при атмосферном давлении по методу Шпац (приведена схема). Отмечено

влияние условий хранения на качество концентратов. Г. Джилавдарова

9H102. **Вопросы технологии производства концентрированных соков из апельсинов Кург.** Pruthi J. S., Rao N. S. S., Lal Girdhari. Some technological aspects of manufacture of mandarin orange concentrate. «Food Sci.»», 1960, **9**, № 5, 169—174 (англ.).— Опытами в производственных условиях установлено, что для полного инактивирования пектинметилэстеразы в соке оптимальной является тепловая обработка в течение 8—10 сек. при 95—96°. Содержание этого фермента максимально в кожуре и минимально в соке. В процессе сгущения сока разрушается 4,6% каротина и 9,3% аскорбиновой к-ты. Питательная ценность сока при сгущении снижается мало, сохраняется привлекательный вид, но несколько уменьшается интенсивность естественных вкусовых свойств, которые могут быть восстановлены добавлением свежеизвлеченного холодным прессованием масла кожуры апельсинов в кол-ве 0,02% к соку, приготовленному разбавлением концентрата или 0,08% к самому концентрату. Г. Новоселова

9H103. **Желирование концентрированных апельсинных соков. Влияние различных видов пектина на концентраты сока апельсинов — корольков, Верна и Валенсия.** Koen Mosse J., Royo Iranzo J. La gelificacion en los zumos concentrados de naranja. Influencia de las distintas clases de pectina en concentrados de naranjas sanguinas, vernas y valencias. «Rev. cienc. apl.», 1960, **14**, № 1, 30—33 (исп.).—Апельсинный сок кислотностью 1,8 (на лимонную к-ту) с добавлением сахарозы до 13° Бр. сгущали при 35° до 40—41° Бр. и после введения 1,5 *г/л* SO_2 в виде $NaHSO_3$ сохраняли до желирования. Концентраты содержали общего пектина (П) 13,23—30,15%, растворимого 4,1—24,3, низкометоксилированного П 3,36—11, нерастворимого П 1 4,3—8,15. Желирование части образцов произошло за 2—15 суток хранения. Плотность желе и скорость желирования концентратов не зависела от сорта апельсинов и места их произрастания, но зависела от содержания П и степени его метоксилирования. Содержание Ca (3,24—4,26%) было выше необходимого для желирования. К. Герцфельд

9H104. **Опыт получения и дегустации виноградных соков из гибридов прямых производителей.** Huglin P., Schwartz I. Essai d'obtention et de dégustation de jus de raisin à partir d'hybrides — producteurs. «Ann. Inst. nat. rech. agron.», 1960, **E9**, № 1, 53—65 (франц.).—Получали и определяли качество сока 15 сортов винограда урожая 1957—59 гг. Виноград собирали в оптимальной стадии зрелости, по 25 *кг* прессовали на легком прессе, сок разливали в бутыли по 10 *л*, консервировали сульфитацией и отстаивали при охлаждении до 1° (12 час.). После декантации сок расфасовывали в бутылки, нагревали на водяной бане при 76—78° и закупоривали кронен-пробками. Определяли плотность, общую кислотность, содержание спирта, общей и свободной H_2SO_3, сахара, сухих в-в и золы, щелочность и pH. Широко проводили дегустационное исследование соков (25 не профессиональных дегустаторов), результаты выражали в баллах (от 1 до 10) шкалы, заранее составленной на основе дегустации специалистами. Три сорта черного винограда (Kuhlman 191-1, Landot 244, Seibel 4643) и 2 сорта белого (Seyve — Villard 5276 и Rudelin 3) дают соки вполне удовлетворительного и выше среднего качества и пригодны для произ-ва соков. В. Гурни

9H105. **Устойчивость аскорбиновой кислоты в замороженном и разлитом в бутылки соке ацеролы и в смеси с другими плодовыми соками.** Fitting Katherin O., Miller Carey D. The stability of ascorbic acid in frozen and bottled acerola juice alone and combined with other fruit juices. «Food Res.», 1960, **25**, № 2, 203—210 (англ.).—Исследовали устойчивость аскорбиновой к-ты (I) при хранении сока ацеролы (CA) (*Malpighia punicifolia*) в замороженном состоянии, а также разлитого в бутыли. Содержание I в плодах 2000 *мг*%. Приготовленный в лабор. условиях (путем прессования при нагревании и без нагревания) CA из зрелых и полузрелых плодов содержал 1200 *мг*% I. Одновременно проверяли устойчивость I в смесях CA с соками тропич. плодов (ананаса и др.), тоже замороженных или разлитых в бутыли. Установлено, что при хранении в течение 8 месяцев в замороженных смесях сохраняется 82—92% I, а в разлитых в бутыли содержание I понижается до 60—70%. CA почти не оказывает влияния на окраску и аромат обогащенных им соков тропич. плодов. Сахар несколько стабилизирует окраску и аромат CA. Н. Сабуров

9H106. **Хроматографический метод анализа аминокислот виноградного сока.** Щербакова Е. В. «Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти», 1959, **9**, № 2, 65—76.—Для отделения аминокислот сока от сахаров применен сульфофеноловый катионит КУ-1. Аминокислоты идентифицировали при помощи одномерной распределительной хроматографии в нисходящем потоке р-рителя. В качестве р-рителей использованы смеси: *н*-бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5) (верхний слой) и фенол с pH 1 и 12. В качестве проявителя применяли нингидрин. В виноградных соках найдены: цистин, глицин, гистидин, аргинин, лизин, аспарагиновая, глутаминовая к-ты, аланин, пролин, α-аминомасляная к-та, тирозин, валин, метионин, лейцин-изолейцин, фенилаланин, треонин, серин. Г. Новоселова

9H107. **Количественный спектрофотометрический метод определения бензойной кислоты и метил-*п*-оксибензоата в безалкогольных напитках и джемах.** Intonti Roberto, Cotta Ramusino Fabio, Stacchini Angelo. Riconoscimento e determinazione quantitativa per via spettrofotometrica dell'acido benzoico e del paraossibenzoato di metile nelle bibite analcooliche e nelle marmellate. «Boll. lab. chim. provinc.», 1960, **11**, № 2, 147—155 (итал.; рез. франц., англ. нем.).—Разработан метод определения в джемах и соках бензойной к-ты и метил-*п*-оксибензоата спектрофотометрированием при 226 и 255 *мμ*. Г. Н.

9H108. **Определение хрома в концентрированных соках.** Porretta Antonino, Bellucci Giancarlo. La determinazione del cromo nei succhi concentrati. «Ind. conserve», 1960, **35**, № 2, 110—112 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Анализируемую пробу озоляют при 500° в муфельной печи, остаток растворяют в разб. H_2SO_4, р-р подщелачивают NaOH, вводят гипобромит (для окисления Cr^{3+} до Cr^{6+}), устанавливают pH 1,3—1,7, прибавляют фенол (для связывания Br_2), вводят дифенилсемикарбазид и спектрофотометрируют при 544 *мμ*. Н. Сабуров

9H109. **Определение цвета и степени снижения качества виноградных и ягодных соков и концентратов.** Ponting J. D., Sanshuck D. W., Brekke J. E. Color measurement and deterioration in grape and berry juices and concentrates. «Food Res.», 1960, **25**, № 4, 471—478 (англ.).—Красный цвет является важным показателем качества соков и концентратов, содержащих красные красящие в-ва. Разбавленные водой продукты спектрофотометрировали в видимой области спектра. Снижение интенсивности цвета сока из винограда, земляники и бойзеновой ягоды при тепловой обработке выражали в величине времени, потребного для снижения интенсивности окраски на 10%. Установлено, что это время является логарифмич. функцией т-ры, воздействию которой подвергался сок. Величина Q_{10} для земляничного сока составляет 2, для сока бойзеновой ягоды 2,1, для виноградного сока 2,7. Эти данные показывают, что при ∼20° виноградный сок должен сохранять свой цвет несколько

лучше, чем сок земляники и бойзеновой ягоды. Для последних более необходимо холодильное хранение.

Г. Новоселова

9Н110. **Об определении цвета продуктов переработки томатов.** Porretta Antonino, Cattabiani Enzo. Sulla determinazione del colore nei derivati del pomodoro. «Ind. conserve», 1960, **35**, № 3, 220—222 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Разработан спектрофотометрич. метод определения цвета. Продукт растворяют в смеси воды и этанола (35 + 15), вытяжку обрабатывают петр. эфиром. Светопоглощение жирорастворимых в-в определяют при 472 *мμ*, а водорастворимых — при 380 *мμ*. Приведены результаты определения цвета томатного сока и пасты.

Из резюме авторов

9Н111. **Линия для поточного производства быстрозамороженного овощного пюре.** Beke György. Folyamatos gyorstagyasztott zöldségkrém gyártó vonal. «Hűtőipar», 1960, № 1, 15—18 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Описана линия для произ-ва быстрозамороженного пюре из шпината и щавеля. Основные узлы линии: ванна для замачивания сырья, непрерывнодействующая моечная машина с вентилятором, непрерывнодействующий бланширователь, молотковая дробилка, гидроциклон для удаления остатков песка, бак для пюре, разливочные машины. Производительность линии 1,5 *т/час*.

Из резюме автора

9Н112. **Молочная промышленность Франции.** Розен Г. «Молочн. пром-сть», 1960, № 12, 39—40

9Н113. **Молоко и молочные продукты в США.** Lega Giuseppe. Il latte e i prodotti lattieri alimenti di base per tutti gli americani. «Mondo latte», 1960, **14**, № 11, 845—846 (итал.)

9Н114. **Психрофильные бактерии в сыром охлажденном молоке.** Thomas S. B. Psychrophilic bacteria in refrigerated raw milk. «Dairy Engng», 1960, **77**, № 1, 5—9, 24 (англ.).—Обзорная статья. Источники попадания психрофильных бактерий в молоко, описание наиболее часто встречающихся видов данной группы бактерий, их влияние на качество молока; методика определения психрофильных бактерий. Библ. 16 назв.

В. Богданов

9Н115. **Об увеличении количества микроорганизмов в молоке, как о факторе, влияющем на его качество.** Konjajev Aleksandar. O umnažanju mikroorganizama kao faktoru, koji utječe na kvalitet mlijeka. «Mljekarstvo», 1959, **9**, № 12, 272—274 (сербо-хорв.).—Исследованы изменения кол-ва микроорганизмов в молоке от коров, содержавшихся в разных санитарных условиях, при хранении в течение 24 час. после удоя при 12, 17 и 22°. В молоке с исходным содержанием микроорганизмов 1081 на 1 *мл* число микроорганизмов через 24 часа возросло соответственно до 1982, 192 000 и 14 200 000; в молоке с начальным содержанием микроорганизмов 27 290 в 1 *мл* — до 248 000, 13 190 000 и 315 500 000, а в молоке с начальным кол-вом микроорганизмов 489 000 в 1 *мл* оно возросло до 6 252 000, 57 950 000 и 887 200 000. З. Лебедева

9Н116. **Предупреждение обсеменения пастеризованного молока через проскок сырого молока в пластинчатых пастеризаторах.** Hoare P. A. Preventing contamination of pasteurized milk through internal leaks in plate-type pasteurizing plants. «15th Internat. Dairy Congr. Vol. 4.» Sec. 4—6. London, 1959, 2025—2031 (англ.; рез. франц., нем.).—В обычном пастеризаторе давление распределяется так, что проскок сырого молока в пластине пастеризатора может оказаться источником вторичной инфекции пастеризованного молока. Путем перестановки молочного насоса с его нормального положения у входа в регенератор в точку между выходным отверстием сырого молока из регенератора и нагревательной секцией удается снизить давление в регенераторе до <1 *атм* и предупредить возможность проскока сырого молока в регенераторе. Установка дополнительного насоса, подающего молоко второму насосу при атмосферном давлении, на входе в регенератор одновременно с ограничением выходного отверстия из секции охлаждения гарантирует проскок молока в секциях нагревания и охлаждения. Бактериологич. испытание такой системы подтвердило, что она предупреждает проскок сырого молока через отверстие диам. 3,2 *мм*, просверленное в пластине регенератора пастеризационной установки.

Е. Праведная

9Н117. **Сравнение эффективности нескольких способов охлаждения молока на фермах.** Scott I. K. The comparative effectiveness of some farm milk-cooling methods. «15th Internat. Dairy Congr.», Vol. 4. Sec. 4—6. London, 1959, 1958—1964 (англ.; рез. франц., нем.).—Лабораторные опыты, проводившиеся применительно к длительности хранения молока на фермах (16,6 час.) и летней ночной т-ре воздуха в Новой Зеландии (10—26,5°), показали, что длительность обесцвечивания метиленового синего при редуктазной пробе, в среднем для проб молока 12 ферм, оказалась: для свежевыдоенного молока, охлажденного до ~2°, 10,9 час.; после хранения проб 16,6 час. при 4,3° это время не изменилось; при хранении при 10° обесцвечивание ускорилось на 1,1 часа, при 15,5° на 3,2 часа и при 21° на 6,7 час. На этом основании в зонах, где т-ра воздуха ночью $\leqslant$ 18,5°, считается возможным охлаждать молоко после вечерней дойки до 4,5° и хранить его во флягах до утра на воздухе без дополнительного охлаждения, в зонах с т-рой $\geqslant$26,5° молоко следует охлаждать до 4,5° и поддерживать эту т-ру с помощью холодильных установок. Г. Титов

9Н118. **Режим работы оросительных охладителей молока.** Верещагин Ю. Д. «Тр. Н.-и. ин-та животноводства. Узб. акад. с.-х. наук», 1960, вып. 5, 229—235.—Изложены результаты эксперим. исследования режима работы оросительных охладителей молока одинарного действия, работающих противотоком на холодной воде, «Зиг-заг»-500 и воде, охлажденной льдом во фригаторном ящике, ОХМ-500 и ОЛН-500, проведенных с целью определения коэф. теплопередачи указанных охладителей и повышения их, а также определения оптимальных режимов работы охладителей. Установлено, что для более интенсивного охлаждения молока на охладителе необходимо увеличить кратность расхода хладоносителя (воды). Глубокое охлаждение может быть достигнуто путем неоднократного ввода и вывода хладоносителя в охладителе. Наиболее эффективны охладители, изготовленные из материала с большим коэф. теплопроводности. А. Прогорович

9Н119. **Пластинчатые охладители высокой производительности.** Барановский Н. «Молочн. пром-сть», 1960, № 10, 18—21.—Краткое описание и основные технич. характеристики модернизированных пластинчатых охладителей (ПО) производительностью 3000 *л/час* (марка ООТ-М) и 5000 *л/час* (марка ООУ-М), рассчитанных для охлаждения молока от 35 до 4° водой и рассолом (или ледяной водой) в приемных цехах городских и первичных молочных з-дов; нового ПО производительностью 10 000 *л/час* (марка ООУ-10), предназначенного для охлаждения молока в приемных цехах молочных з-дов с расчетом понижения т-ры от 20 до 4°, рекомендованного к серийному выпуску и внедрению; ПО марки ООУ-25 производительностью 25 000 *л/час*, предназначенного для охлаждения молока в приемных цехах крупных молочных з-дов, находящегося в стадии освоения. Все ПО спроектированы на основе использования пластин из листовой нержавеющей стали с горизонтальными рифлями, обеспечивающими высокую степень турбулентности потока молока и рабочих жидкостей, что обусловливает хорошую теплопередачу. Приведены рекомендации по эксплуатации ПО. Н. Барановский

9Н120. Витаминизированное и обогащенное минеральными веществами молоко. Carlson Walter A. Multi-vitamin mineral milk. «Amer. Milk Rev.», 1960, **22**, № 1, 60, 62, 78—80 (англ.).—Обосновывается необходимость добавления в молоко витаминов и минер. в-в до следующих пределов (в *мг* на 0,92 *л*): витамин B_1 1,0, витамин B_2 2,0, ниацин 10,0, железо 10,0 и содержание йода 0,1, кроме того, витамин А 4000 м. е. и витамин Д 400 м. е. Указаны источники и способы обогащения молока. Сообщается, что такое молоко имеет большой спрос в США. Г. Титов

9Н121. Уперизация. Wartenweiler M. Uperisation. «Techn. Rundschau Sulzer», 1960, **42**, № 2, 35—38 (нем.).—Изложена принципиальная схема уперизационной установки для высокотемпературной обработки молока, обеспечивающей его стерилизацию без изменения состава и свойств сырого молока. Подобные установки могут быть применены также для уперизации смесей мороженого, фруктовых соков, сахарных р-ров, желатины, меда, а также твердых в-в в виде суспензий. Указано, что в различных странах работает свыше 25 таких установок. Приведены схема и фотоснимки установки. А. Титов

9Н122. Исследования содержания в молоке аскорбиновой кислоты и пороков вкуса, возникающих под действием света (применение молочных бутылок из цветного стекла). Petersen E. Einige Untersuchungen über Ascorbinsäure — Inhalt und licateinwirkende Geschmacksfehler in der Verkaufsmilch [Anwendung von farbigen Milchflaschen] «Molk.-Ztg.», 1960, **14**, № 3, 65—67 (нем.).—Энергия дневного света вызывает в молоке постепенное окисление аскорбиновой к-ты (I) и пороки вкуса: салистый, «солнечный» и др. Не установлено, существует ли связь между р-циями, вызывающими пороки вкуса молока при действии света и окисление I, или они протекают параллельно. Посуда из цветного стекла (интенсивно желтого в смеси с розовым или коричневым) задерживает световые лучи с длиной волны < 500 *мμ*, которые могут абсорбироваться рибофлавином, содержащимся в молоке, и тем самым окислять I, и одновременно защищает молоко от пороков вкуса, возникающих под действием света. Молоко в цветной бутылке с добавлением 100 *мг/л* I, содержащее к началу опыта 121,2 *мг/л* I, после 4 час. воздействия света и 24 час. хранения в темноте не изменило вкуса, содержание I было 114,5 *мг/л*. Молоко в бутылке из белого стекла при тех же условиях приобрело салистый вкус и снизило содержание I до 84,2 *мг/л*. А. Титов

9Н123. Статистические исследования по определению расхода жира и сухого обезжиренного остатка. Ouwerkerk J. P. van, Meyknecht E. A. M., Dam B. van. Recherches statistiques sur la determination des revenus de la matière grasse et des constituants non gras du lait. «15th Internat. Dairy Congr. Vol. 4». Sec. 4—6. London, 1959, 2186—2192 (франц.; рез. англ., нем.).—Приведен метод статистич. учета расхода молока, жира и сухого обезжиренного остатка молока, применяемый в Голландии в течение 1957—1958 гг., посредством ур-ния регрессии, в котором расход молока в целом является функцией кол-ва используемых жира и сухого обезжиренного остатка, а найденные отдельные коэф. регрессии представляют расход компонентов на единицу молока. Н. Брио

9Н124. Прибор для определения предельной кислотности молока. Лейбман А., Клейнзингер И. «Молочн. пром-сть», 1960, № 10, 21—22.—Подробное описание конструкции и принципа действия сконструированного авторами прибора для определения предельной кислотности молока путем смешивания (в отношении 1 : 2) испытуемого молока с 0,1 н. р-ром щелочи, окрашенной фенолфталеином. Применение нового прибора более чем в 3 раза сокращает расход молока и щелочи и значительно ускоряет анализ на кислотность. И. Клейнзингер

9Н125. Аналитический метод определения α-активности, обусловливаемой присутствием в молоке урана.—. Analytical method for the determination of alpha-activity due to uranium in milk. «Product. Group. U. K. Atomic Energy Author.», 1959, № 43 (CA), 7 pp., ill. (англ.).—100 *мл* молока в 500-*мл* колбе Кьельдаля окисляют смесью 5 *мл* 16 *M* HNO_3 и 5 *мл* 18 *M* H_2SO_4, выпаривают досуха. Добавляют несколько раз по 2 *мл* 16 *M* HNO_3 и выпаривают до получения белого осадка. К осадку приливают 40 *мл* реактива (720 *г* NH_4NO_3, 36 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 62,5 *мл* 16 *M* HNO_3 и вода до 1 *л*) и нагревают до растворения осадка. Переносят р-р в экстрактор и экстрагируют уран диэтиловым эфиром в течение 1 часа на водяной бане. После отгонки эфира уран остается в водн. фазе. Воду выпаривают приблизительно до 2 *мл*, остаток переносят в платиновую чашку стандартного размера, выпаривают, прокаливают и для определения урана помещают в α-сцинтиляционный счетчик (тип 1093 В или 1339 А) на 20 мин. Приведены ф-ла для расчета α-активности, рисунок экстрактора. Н. Брио

9Н126. Влияние липолитической активности на определение жира в молоке и молочных продуктах методом Шмид — Бондзинского — Рацлава. Willart S., Nilsson R., Rasmusson Y. The influence of lipolytic activity on the determination of the fat content in milk and dairy products with the Schmid — Bondzynski — Ratzlaff method. «Rept Milk and Dairy Res., Sweed.», 1959, № 57, 10 pp., ill. (англ.; рез. шведск.).—Установлено, что неточности, присущие методу Шмид — Бондзинского — Рацлава (ШБР), зависят от липолитич. активности продукта, что вызывает появление свободных жирных к-т (СЖК). Нагревание с HCl (к-та) в условиях определения по ШБР свежего молока и свежего сырного калье не вызывает гидролиза жира. Нагревание липазоактивированного молока и зрелых сыров, содержащих различное кол-во СЖК, усиливает гидролиз и повышает содержание СЖК. СЖК экстрагируются серным и петр. эфирами вместе с жиром и в процессе высушивания, после отгонки р-рителей, частью улетучиваются, вследствие чего при определении жира получаются заниженные результаты. В твердом сычужном сыре найдено содержание высокомолекулярных к-т (в *Мэкв* в 5 *г* сыра) 0,050, масляной к-ты 0,003; в эфирном экстракте после нагревания с HCl в течение 10 мин. (соответственно) 0,056 и 0,010, в сухом экстракте 0,043 и 0,004; содержание жира найдено 29,80%, должно быть 29,87%. В зрелом голубом сыре определено высокомолекулярных к-т (в *мэкв/г* сыра) 0,242 и масляной к-ты 0,026; в экстракте соответственно 0,299 и 0,034, в сухом экстракте 0,252 и 0,009; содержание жира найдено 34,78%, должно быть 35,94%. В продуктах с относительно малым кол-вом СЖК (в твердых сырах) ошибка при определении жира не превышала 0,1%, что практически не имеет значения. В голубом сыре содержание СЖК высокое и ошибка при определении жира может превышать 1%. Н. Брио

9Н127. Новый флуоресцентный метод определения белка в молоке. Конев С. В., Козунин И. И. В сб. «Методы люминесцентн. анализа». Минск, АН БССР, 1960, 137—139.—Предложен люминесцентный метод определения кол-ва белка в молоке, основанный на сравнении интенсивности ароматич. люминесценции белков молока (разведение молока водой 1 : 21) с люминесценцией эталона (люминофор эритемных ламп ЭУВ-15, заключенный между светофильтрами УФС-1 и УФС-3). Относительная ошибка определения ±2%. А. П.

9Н128. Новая лаборатория (в Голландии), контролирующая содержание белка в молоке. Mann E. J. A new milk protein control laboratory in the Nether-

lands. «Dairy Inds», 1959, 24, № 12, 990—993 (англ.).—Для проведения анализа в молоке (М) вводят р-р амидо-черного (I), содержащий (в *г*): двузамещ. Na-соли фосфорной к-ты 834, лимонной к-ты 6320, I 336 и деионизированной воды 400 *л*. Добавлением 600 *мл* H_2SO_4 доводят pH до 2,35. Белок с абсорбированным I выпадает при центрифугировании в осадок. Конц-ию избытка красителя, остающегося в р-ре, определяют колориметрически; по разности вычисляют кол-во абсорбированного I и по этому кол-ву содержание белка в М. Расхождения указанного метода определения белка с методом Кьельдаля 0,04—0,05%. Подробно описана организация работы в лаборатории, в которой 12 лаборантов выполняют в день 5000 определений белка в М; оснащение лабораторий может обеспечить проведение 15000 анализов. М. Либенсон

9Н129. Быстрый дисковый метод определения пенициллина в молоке. Arret Bernard, Kirshbaum Amiel. The rapid disc assay method for detecting penicillin in milk. «Amer. Milk Rev.», 1960, 22, № 1, D34 (англ.).—Бумажный диск определенного размера погружают в молоко и помещают в чашку Петри на поверхность агара, обсемененного спорами тест-организма (*Bacillus subtilis* ATCC 6633). Чашки инкубируют при 37° ~2,5 час.; при содержании в молоке пенициллина ⩾ 0,05 м. е. в 1 *мл* около диска образуются отчетливые зоны подавления роста тест-организма. Для подтверждения, что подавление роста последнего вызвано наличием пенициллина, приблизительно к 5 *мл* молока добавляют 0,05 *мл* (одну каплю) концентрата фермента пенициллиназы. Если при исследовании необработанного пенициллиназой молока будут обнаружены зоны подавления, а в обработанном молоке зоны будут отсутствовать, наличие пенициллина считается доказанным. В. Богданов

9Н130. Температура и продолжительность стерилизации в автоклаве. Scott R. Time-temperature treatment in autoclaves. «Dairy Engng», 1960, 77, № 10, 329—333 (англ.).—Инструктивные указания для работников молочных лабораторий по проведению стерилизации в автоклаве; приведены данные по эффективности стерилизации различными способами в автоклавах разных систем и при изменении объема стерилизуемой среды. В. Богданов

9Н131. Дальнейшие наблюдения над учетом количества бактерий в молоке методом микрокультур. Pitzurra M., Salamandra R. Ulteriori indagini sul conteggio culturale dei microbi nel latte mediante microcultura per striscio. «Igiene mod.», 1959, 52, № 9-10, 639—646 (итал.; рез. франц., англ., нем., эсперанто).—Определено кол-во бактерий в 29 пробах молока методом микрокультур; полученные результаты сопоставлены с показаниями пробы на редуктазу и данными, полученными чашечным методом. Установлено соответствие между указанными тремя методами. В. Богданов

9Н132. Контроль качества питьевого молока и бактериологический контроль его производства. Bertelsen Elo. Konsumtionsmjölkens kvalitetskontroll och bakteriologisk drigfskontroll 1959. «Svenska mejeritidn.», 1960, 52, № 9, 111—114 (шведск.).—Рассмотрены результаты контроля качества молока и молочных продуктов за 1956—1959 гг., отмечено улучшение качества молока. В результате бактериологич. контроля произ-ва разработан способ мойки бутылок и оборудования с надежным антисептич. эффектом. К. Герцфельд

9Н133. Оценка наличия стафилококков в молоке. Obiger Günter. Bewertung von Staphylokokkenbefunden in Milch. «Milchwissenschaft», 1960, 15, № 3, 107—113 (нем., рез. англ.).—Обзор. Библ. 30 назв. В. Б.

9Н134. Консервирование молока хлортетрациклином. Dickison Walter L., Poe Charles F. Preservation of milk with chlortetracycline. «Univ. Colorado Studies. Ser. Chem. and Pharmacy, 1959, № 2, 50—60 (англ.).—Дан краткий обзор эффективности действия применяемых в настоящее время в-в для продления срока хранения свежего молока. Исследовано влияние хлортетрациклина (I) на сохраняемость молока. Установлено, что добавление I в кол-ве 3—10 *мг/л* молока значительно увеличивает срок хранения молока. Охлаждение является дополнительным фактором, замедляющим порчу молока. Наиболее эффективен метод, предусматривающий пастеризацию молока сразу же после добавления I. Приведены данные влияния на бактериальную загрязненность молока различных конц-ий I, пастеризации, различных режимов обработки и сроков хранения молока. Б. Файнгар

9Н135. Об ограничении добавления химических веществ в молоко и молочные продукты. Jørgensen H. Kemikalierestriktionernes betydning for maelk og mejeriprodukter. «Nord. mejeritidsskr.», 1960, 26, № 9, 170—173 (датск.).—Обзор. Библ. 15 назв. К. Г.

9Н136. Влияние сорбиновой кислоты на молочнокислые бактерии. Winkelmann Fritz. Über die Wirkung von Sorbinsäure auf Kulturmilchsäurebakterien. «Milchwissenschaft», 1960, 15, № 11, 565—571 (нем., рез. англ.).—Изучено влияние сорбиновой к-ты (I) на рост чистых культур молочнокислых бактерий. При добавлении I в кол-ве 0,1% к среде из гидролизованного панкреатином молока, пептона Витте, дрожжевого экстракта, глюкозы и твина 80 наблюдался хороший рост молочнокислых бактерий; одновременно подавлялся рост плесеней и дрожжей. Фунгицидное действие 10%-ного спиртового р-ра I понижалось при хранении р-ра, в то время как бактерицидное действие р-ра I на молочнокислые бактерии повышалось. В. Богданов

9Н137. Биохимические свойства кефира в зависимости от способа его выработки. Паткуль Г. «Молочн. пром-сть», 1960, № 5, 17—18.—Проверка биохим. свойств кефира (К), выработанного молочными з-дами Ленинграда, показала полное отсутствие в К спирта; в редких случаях его содержание составляло 0,01 объемн. %. Обнаружено небольшое кол-во углекислого газа (0,05—0,07%). Дистилляционное число, характеризующее наличие летучих к-т (в основном уксусной), в К выше, чем в простокваше. При выдержке в течение 1—3 суток при 8° спирт в кефире не накапливается, происходит лишь незначительное увеличение титруемой кислотности и дистилляционного числа. Исследование К, приготовленного непосредственно на грибках, а также на грибковой (ГЗ) и пересадочной закваске (ПЗ), показало, что продукт, полученный при прямом контакте молока с грибками, содержит спирта (в объемн. %) 0,18—0,4; К на ГЗ 0,03—0,05; в К на ПЗ спирт не обнаружен. Предложено К, вырабатываемый на з-дах, делить на 3 вида: 1) К, приготовляемый на ПЗ; при его произ-ве можно дополнительно использовать молочнокислый стрептококк и в малых дозах (0,1%) ацидофильную палочку; продукт только однодневный; 2) К на ГЗ, имеющий специфич. вкус и содержащий 0,03—0,05% спирта; 3) К на грибках; этот вид кефира рекомендуется готовить различной крепости и возраста. А. Прогорович

9Н138. Культивирование кефирных грибков и борьба с их пороками. Шереметьева Ф., «Молочн. пром-сть», 1960, № 6, 17—18.—Кратко изложен способ культивирования кефирных грибков и приготовления производственных заквасок на Кисловодском молочном з-де. Рассмотрены пороки кефирной закваски (наличие кишечной палочки, слизистость или тягучесть закваски, плесневение грибков, запах H_2S) и кефира (вспученность кефира, обильное газообразование) и меры предупреждения этих пороков. А. Прогорович

9Н139. **Приготовление кефира на чистых культурах.** Мокиенко Н. «Молочн. пром-сть», 1960, № 7, 21—22.—Рассмотрена возможность произ-ва кефира на закваске, приготовленной на чистых культурах, выделенных из кефирных грибков. Состав такой закваски регулируется условиями культивирования — температурным режимом и временем выдержки; оптимальной т-рой является 17—22°. Кефирная закваска на чистых культурах может сохраняться длительное время без потери специфич. свойств. А. Прогорович

9Н140. **Изменение пищевой ценности сгущенного молока при хранении в течение нескольких лет.** Böhm M., Ramaswamy S. S. Veränderungen des Nährstoffgehaltes von Kondensmilch bei jahrelanger Lagerung. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.», 1960, 111, № 3, 219—223 (нем.).—Перед закладкой на хранение образцы сгущенного молока имели следующие показатели: содержание витамина А 265—229 м. е., каротина 35—74 *мг* и витамина Е 0,13—0,18 м. е.; витамина С 1,94 *мг*, B_1 46—43 γ и витамина B_2 301—334 γ, число омыления молочного жира 228,5—228,9 и йодное число 37,7—42,8. Соответственно после хранения при 10—15° (в среднем) через 1 год 253, 79, 0,30, 1,19, 34, 326, 227,1 и 43,7; через 2 года 263, 91, 0,22, 0,87, 38, 293, 222,5 и 43,7; через 3 года 290, 90, 0,22, 0,89, 26, 299, 227,1 и 42,7 и через 4 года 279, 81, 0,28, 1,00, 29, 232, 226,9 и 41,6. Г. Титов

9Н141. **Влияние различных доз пропилгаллата на стойкость и вкусовые качества сухого молока при хранении.** Ахмедова М. У. «Тр. Н.-и. ин-та животноводства. Узб. акад. с.-х. наук», 1960, вып. 5, 215—227.—При произ-ве сухого молока пропилгаллат (I) в кол-ве 0,005, 0,01, 0,02 и лимонную к-ту в кол-ве 0,005% вносили в подсушенное молоко после выгрузки из вакуум-аппарата. Установлено, что для сохранения сухого молока более эффективна доза 0,01% I, она не только предотвращает порчу, но и улучшает вкусовые качества. При внесении I в кол-ве 0,02% в свежевосстановленном молоке ощущался его привкус, после хранения в течение 1 и 2 лет привкус значительно уменьшался. А. Прогорович

9Н142. **Исследование сухого молока. IV. Состав пенной фракции и нерастворимого осадка после восстановления сухого цельного молока.** Samuels E. R., Coffin A., Julien J. P., Baker B. E. Studies on milk powders. IV. The foam and sediment fractions of reconstituted whole milk. «J. Dairy Sci.», 1960, **43**, № 5, 624—629 (англ.).—Сухое цельное молоко восстанавливали, процеживали через сито с отверстиями 200 меш и центрифугировали. Нерастворимые осадки, собранные с сита — пенную фракцию (ПФ) и после центрифугирования — осадочную фракцию (ОФ), промывали, сушили методом сублимации и исследовали. Содержание жира (в %): в ПФ 4,2, в ОФ 5,0, белка соответственно 62,4 и 74,5, углеводов 14,2 и 3,4, Са в золе 27,5 и 34,2, К в золе 7,29 и 1,25. Т-ра плавления жира, экстрагированного эфиром из ПФ, в пределах 29—35° и ОФ 15—30°; йодное число соответственно 40,6 и 46,4, следовательно жир ОФ содержит большее кол-во ненасыщ. жирных к-т, чем жир ПФ. Электрофоретич. исследование обеих фракций после экстрагирования их эфиром показывает, что основным белком ПФ является казеин, а ОФ — β-лактоглобулин. Библ. 13 назв. Часть III см. РЖХим, 1961, 4Н109. Г. Титов

9Н143. **Обработка плодов, применяемых для мороженого.** Levy Lazare, Jr. Proper preparation of fruits for use in ice cream. «South. Dairy Prod. J.», 1960, 68, № 2, 66—68, 70, 75, 77—79 (англ.).—Описаны подготовка и обработка применяемых для мороженого ананасов, садовой земляники, вишни, персиков, бананов и грецкого ореха. Указаны требования, которым должны отвечать указанные продукты. В. Гурни

9Н144. **Микробиологическое исследование смеси для мороженого при вакреации.** John M. G., Dyett E. J., Franklin J. G. Bacteriological studies on the vacreation of ice cream mix. «Dairy Inds», 1960, 25, № 3, 192—195 (англ.).—Сравнительные наблюдения над микрофлорой смеси мороженого, подвергнутой низкой длительной пастеризации и вакреации (в первой секции 90°, во второй и третьей — сублетальная т-ра), показали, что метод вакреации является более эффективным. При применении данного метода существует большая гарантия полного уничтожения патогенных бактерий. В. Богданов

9Н145. **Сквашивание сливок с содержанием 80% жира.** Schulz Max Erich, Voss Eberhard, Gütter Helmut. Die Säuerung von 80% igem Rahm. «Milchwissenschaft», 1960, **15**, № 2, 65—71 (нем.; рез. англ.).—Разработан режим выработки кислосливочного масла с хорошим ароматом из сливок жирностью 80% на аппарате Альфа. Сливки сквашивают 0,1—0,5% закваски в течение 20—22 час. при т-ре 17—22°. Определение pH производят в плазме после расплавления сливок или масла. При излишней кислотности сливок (pH ниже 4,7) или при плохой закваске могут появляться привкусы: металлич. кислый или олеистый. Вследствие плотной консистенции высокожирных сливок трудно избежать излишнего сквашивания путем быстрого прекращения действия закваски охлаждением до 10—15°, как это делается при нормальной жирности сливок. Для предупреждения перекисания рекомендуется применение термофильных культур и сквашивание сливок при 35—45°, при возможности — охлаждение сливок до 20° и прекращение действия закваски на желаемом значении pH, быстрый перевод сливок в масло. Повышение кислотности в масле является показателем неполного перехода водн. эмульсии в жировую вследствие неполного завершения процесса обработки масла. Исследовались условия перевода сливок в масло путем одного охлаждения без механич. обработки, но это оказалось недостаточным для устранения дальнейшего скисания при хранении масла. При каплях влаги в масле размером $< 10\ \mu$ повышения кислотности плазмы не происходит. А. Годель

9Н146. **Улучшение качества продуктов применением одноштаммовых заквасок.** Andersen V. B. Single-strain cultures can give improved products. «Amer. Milk Rev.», 1960, **22**, № 9, 62, 64, 66, 128 (англ.).—Проведенные исследования показали, что отдельные штаммы *Str. eactis* или *Str. cremoris* в комбинации *Str. diacetilactis* при сквашивании сливок или пахты могут образовывать типичный аромат. Интенсивность аромата может меняться в зависимости от содержания *Str. diacetilactis.* В. Богданов

9Н147. **О переработке замороженных сливок.** Lagoni H., Peters K.-H. Einige Betrachtungen zur Verarbeitung von Gefrierrahm. «Molk.- und Käser.-Ztg.», 1960, **11**, № 2, 36—38 (нем.).—Изменение структуры сливок при замораживании с целью использования для выработки сливочного масла вызывает необходимость их реэмульгирования. Для улучшения качества масла дефростированные сливки смешивают со свежими. Библ. 15 назв. А. Титов

9Н148. **Происхождение рыбного привкуса и его развитие в промытых сливках и в масле. II. Роль pH в процессе окисления фосфатидов оболочек жировых шариков.** Koops J., Tarassuk N. P., Pette J. W. The origin and development of trainy (fishy) flavor in washed cream and butter. II. The role of pH in the oxidation of fat globule membrane phosphatides. «Nederl. melk-en zuiveltijdschr.», 1959, **13**, № 4, 279—290 (англ., рез. гол.).—Для выяснения природы катализа в процессе окисления фосфатидов оболочек жировых шариков и роли pH опыты проводились с промытыми сливками (ПС), менее чувствительными к развитию рыбного привкуса (РП), чем нормальные сливки. В масле из ПС, подкисленных 0,1 н. р-ром H_2SO_4,

максим. развитие РП наблюдалось при pH 3,8—3,2. Максим. поглощение кислорода было при изоэлектрич. точке ПС (pH 3,8—3,9). Повышение тиобарбитурового числа масла из подкисленных ПС согласуется с интенсивностью РП и указывает, что причиной РП является окисление ненасыщ. жирных к-т фосфатидов оболочек. Главным фактором окислительной системы является медь. При удалении соединений, связывающих Cu путем блокирования их антиокислителями, окисления не происходит. Появление РП заметно задерживалось при добавлении к подкисленным ПС обезжиренного молока (нагретого 10 мин. при 90°) или сгущенной сыворотки. Сообщение 1 см. РЖХим, 1961, 8Н123. А. Годель

9Н149. Сбивание масла из сквашенных и полусквашенных сливок на маслоизготовителе 4MV непрерывного действия. Kratochvíl Lubomír, Vedlich Miloslav. Stloukání biologicky kysané smetany na kontinuálním zmáselňovači 4 MV. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 2, 63—67 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—При сбивании масла из полусквашенных сливок в маслоизготовителе 4 MV непрерывного действия удалось снизить содержание жира в пахте до 0,2% (от 0,11 до 0,35%), при сбивании заквашенных сливок содержание жира повысилось до 0,48%. Масло из полусквашенных сливок по органолептич., физ.-хим. и бактериологич. показателям отнесено к высшему сорту. После 10 дней хранения при 8° вкус этого масла оценивался в 45 баллов. По резюме авторов

9Н150. Исследование способа производства сладкосливочного масла с применением чистых культур. I. Влияние температуры созревания сливок. McDowall F. H., Singleton J. A., Le Heron B. S. Studies on the manufacture of sweet cream starter butter. I. Effect of cream-holding temperature. «J. Dairy Res.», 1960, 27, № 1, 81—89 (англ.).—Производство сладкосливочного масла на чистых культурах отличается от произ-ва кислосливочного масла тем, что выдержка заквашенных сливок производится при достаточно низкой т-ре во избежание повышения кислотности. Получаемое из таких сливок масло имеет pH, не отличающийся от pH сладкосливочного масла, и обладает хорошим ароматом. Образцы сливок заквашивали культурой *Str. diacetilactis* или одной из 2 смесей культур, применяемых в Новой Зеландии (Camb и F. D.). Т-ру выдержки варьировали в пределах 3—14°. Кислотность сливок после добавления закваски составляла 0,07—0,09% молочной к-ты, перед сбиванием 0,07—0,10%. Закваску добавляли в кол-ве 1% по отношению к объему сливок, кислотность ее в разных сериях опытов была 0,55—0,88% молочной к-ты. Содержание диацетила в выработанном масле колебалось от 0,04 до 0,24 *мг/кг*. Установлено, что продуцирование диацетила культурной закваской повышается с увеличением т-ры особенно при 11—14°. Для произ-ва сладкосливочного масла с ароматом диацетила постоянной интенсивности необходимо регулировать кол-во вносимой закваски в зависимости от т-ры выдержки и т-ры сбивания сливок. А. Годель

9Н151. Об обработке масла. Petersen E. «Mixen» von Butter macht sie streichfähiger und bewirkt feinere Wasserverteilung. «Molk-Ztg.», 1960, 14, № 7, 189—190 (нем.).—С помощью миксера (машины для дополнительной обработки готового масла) снижают твердость зимнего масла, что улучшает его способность к намазыванию, и повышают степень дисперсности влаги в масле. Использование миксера перед фасовкой масла увеличивает стойкость масла. А. Т.

9Н152. Обработка масла и применение аппарата микрофикс для тонкого распределения влаги в масле. Stüssi D. Über die Butterknetung und einige Versuche mit dem «Mikrofix» zur Feinbearbeitung von Butter. «Schweiz. Milchzeitung», 1960, 86, № 9, 57—58 (нем.).—Рассмотрены значение распределения влаги в масле для его качества и аппараты, применяемые для обработки масла. Указано, что в аппарате микрофикс (фирма Benz Hilgers, Дюссельдорф, ФРГ) сливочное масло шнеками подается под давлением к быстро вращающемуся ротору с расположенными на нем радиально ножами, где путем разрезания и размалывания достигается тонкое распределение влаги и плазмы в масле. Возможна регулировка интенсивности механич. обработки масла путем смены роторов (24, 30 и 36 ножей) и изменения на ходу скорости вращения шнеков от 8 до 16 об/мин. Размеры аппарата (в *мм*): длина 1850, ширина 720, высота 1400. Мощность моторов, приводящих в движение шнеки и ротор, соответственно, 20 и 3,3 *л. с.* Из микрофикса масло можно непосредственно подавать на расфасовочно-упаковочные автоматы. Приведены фотоснимок аппарата и схема устройства. А. Титов

9Н153. Выработка вологодского масла поточным способом на Домшинском заводе. Кириков В. «Молочн. пром-сть», 1960, № 12, 34.—Изложен опыт работы. А. П.

9Н154. Влияние увеличенных доз дрожжей на стойкость масла. Блок Г. И. «Тр. Красноярского с.-х. ин-та», 1959, 3, № 1, 174—187.—Проведены опытные сбойки масла с добавлением увеличенной дозы дрожжей № 304 (Д) в виде суспензии, приготовленной из свежей культуры на сусловом агаре, из расчета обогащения свежего масла 100—150 тыс. клеток Д на 1 *г* масла. Установлено, что Д в увеличенной в ~4 раза дозе дают более сильный эффект защиты масла против плесневения и более заметно подавляют в нем бактерии. Подтверждено, что Д задерживают накопление перекисей в масле. Д способствуют понижению окислительно-восстановительного потенциала в масле и этим препятствуют развитию в кислосливочном масле олеистого и рыбного вкуса. Добавление в масло глюкозы вместе с суспензией Д из расчета 60 *г* на 1 *т* масла способствует более быстрому накоплению клеток Д в первые дни хранения масла и предупреждает затрагивание Д жира. Добавление Д в масло в повышенной дозе не вызывает никаких привкусов в нем. А. Прогорович

9Н155. Применение хроматографии на бумаге для отличия молочного жира от других жиров. Часть I. Поведение неомыляемых веществ на хроматограммах. Ramachandra B. V., Dastur Noshir N. Application of paper chromatography to differentiate ghee from other fats. Part I. Behaviour of unsaponifiable matter on chromatograms. «Indian J. Dairy Sci.», 1959, 12, № 3—4, 139—148 (англ.).—Для обнаружения фальсификации топленого масла (ги) другими жирами применен метод круговой хроматографии неомыляемых в-в (НВ). К ги добавляли 5—25% других жиров, омыляли, экстрагировали эфиром и остаток после удаления эфира растворяли в спирте. Круг ватманской бумаги № 1 диам. 18 *см* делили на 6 равных секторов, наносили пятна спирт. р-ра НВ исследуемых смесей жиров, в центр круга вставляли фитилек. Р-ритель — метиловый спирт : петр. эфир : вода (80 : 10 : 10), проявление производилось в парах йода. Пятна окрашивали в коричневый цвет. Идентификация жиров производилась по пройденному пятнами пути и по флуоресценции их в УФ-свете. Этот метод позволяет обнаружить примесь к ги ⩾10% гидрированного жира или 5% животных жиров. Фальсификацию ги растительными маслами обнаружить нельзя. А. Годель

9Н156. Уточнение методики исследования газовой фазы сливочного масла. Панфилова Н. Е. «Материалы научн. конференций. Ижевский с.-х. ин-т», 1960, вып. 7, 131—135.—Описаны изменения, введенные автором в конструкцию аппарата Орса и Фишера и в технику проведения анализа газовой фазы

сливочного масла с целью сокращения продолжительности анализа. Ю. Ч.

9Н157. **Определение качества получаемого сгустка из обезжиренного сухого молока.** Stone W. K., Large P. M., Graf G. C. Determination of curd making quality of nonfat dry milk. «J. Dairy Sci.», 1960, 43, № 1, 48—53 (англ.).—Опыты проводились на исследуемом и контрольном обезжиренном сухом молоке. Сопоставлялись выходы, содержание сывороточного белкового азота, плотность сгустка, содержание влаги, консистенция и внешний вид сгустка (для производства сыра коттедж). Б. Файнгар

9Н158. **Гидролиз молочного жира и вкус сыров. III. Микрофлора на поверхности сыра, вызывающая гидролиз молочного жира в сырах.** Stadhouders J., Mulder H. Fat hydrolysis and cheese flavour. III. Surface organisme associated with fat hydrolysis in cheese. «Nederl. melk-en zuiveltijdschr.», 1959, 13, № 4, 291—299 (англ., рез. гол.).—Изучалось изменение микрофлоры на поверхности сыра гауда при созревании и ее влияние на гидролиз жира. Анализы поверхностной слизи в возрасте сыра 11, 18, 25, 39, 54 и 140 дней дали следующие результаты (кол-во микроорганизмов в тыс. на 0,1 *см*²): плесени 8, 57, 66, 90, 68, 27; дрожжи 9100, 31900, 7600, 2210, 1230 и 1180; бактерии 61 000, 290 000, 288 000, 52 000, 14 900, 1850. Прививка выделенных штаммов на среду (стерильные сливки с мелом + + закваска на культуре *Str. lactis* и *Str. cremoris* до pH 5,0 + насыщ. р-р соли до 5%-ной конц-ии NaCl) и анализ выделенного из смеси после инкубации жира показала, что плесени и дрожжи рода *Debaryomyces* могут принимать участие в расщеплении жира сыров; роль коринебактерий и стафилококков (микрококков) в данном случае не существенна. Приведены данные повышения кислотности молочного жира при прививке различных штаммов плесеней, дрожжей и бактерий. Часть II см. РЖХим, 1960, № 1, 2847. Г. Титов

9Н159. **Скорость диффузии соли в сыре трапист.** Vujičić Ivica. Intenzitet difuzije soli u sir trapist. «Tehnika», 1960, 15, № 5, «Prehran. ind.», 14, № 5, 75—78 (сербо-хорв., рез. англ.).—Исследовано влияние относительной поверхности сыра, его влажности и конц-ии рассола на диффузию соли при посолке сыра трапист. С увеличением относительной поверхности сыра на 0,01 кол-во адсорбированной соли возрастает на ~0,0895%. Повышение влажности сыра на 1% увеличивает кол-во соли в сыре на ~0,1578%. С повышением конц-ии рассола на 1% кол-во соли в сыре возрастает на ~0,1041. При посолке в течение 24 час. сыр трапист адсорбирует 1,64—2,67% соли в зависимости от размера сыра, его влажности и конц-ии рассола, при этом влажность сыра снижается на 3—4%, вес — на 2—3,5%. Коэф. диффузии соли в сыре, рассчитанный по ур-нию Климовского (см. РЖХим, 1957, № 9, 33048), колеблется от 2,42 до $6{,}04 \cdot 10^{-3}$ *см²/час* в зависимости от изменения конц-ии рассола и влажности сыра. Коэф. диффузии соли в сыре трапист больше, чем в ярославском и московском сырах, несколько меньше, чем в волжском сыре, и значительно меньше, чем в сыре злато. Г. Роганова

9Н160. **Сыр риддар из Тёребода.** G. V. Riddarosten från Töreboda. «Svenska mejeritidn.», 1960, 52, № 40, 515—519 (шведск.).—Изложена технология произ-ва и упаковки нарезанного ломтиками сыра. К. Г.

9Н161. **Производство ярославского сыра ускоренного созревания.** Павлов Н. «Молочн. пром-сть», 1960, № 12, 29—30.—Кратко изложена технология произ-ва ярославского сыра ускоренного созревания с применением активизированной закваски и стрептококкового гидролизата. Приведен способ приготовления гидролизата. А. П.

9Н162. **О производстве эмментальского сыра.** Borbándy József. Észrevételek és problémák az ementáli sajt gyártásaval kapcsolatban. «Tejipar», 1959, jan.-márc., 23—30 (венг.).—Рассмотрены следующие вопросы: требования к качеству молока для произ-ва эмментальского сыра; санитарные условия его сбора; хранение; необходимость использования только сыропригодного молока для произ-ва данного сыра; исключение молока от коров, получающих силос; необходимость созревания пастеризованного молока; технология пастеризации молока для эмментальского сыра; регулирование кислотности сырной массы при прессовании; температурный режим посолки и др. С. Розенфельд

9Н163. **Результаты лабораторных исследований сыра колби, вызвавшего стафилококковое пищевое отравление.** Allen Virginia D., Stovall W. D. Laboratory aspects of staphylococcal food poisoning from Colby cheese. «J. Milk and Food Technol.», 1960, 23, № 9, 271—274 (англ.).—Пищевое отравление, наблюдавшееся в трех штатах, вызвано сыром колби, выработанным из непастеризованного молока на одной ферме. При исследовании 87 образцов сыра, молока и смывов с оборудования фермы выделено 78 культур *Staphylococcus aureus*. Из выделенных культур 72 были коагулязоположительными; из последних 45 обладали характерными свойствами по отношению к фагу. Фаготипирование показало, что культуры попадали в молоко от животного; некоторые штаммы образовывали энтеротоксин. В. Богданов

9Н164. **Быстрый метод определения железа в творожных сырах.** Barska Celina, Bednarczyk Władysław, Łuczak Maria. Szybka metoda oznaczania żelaza w serach twarogowych. «Prace Inst. przem. mleczarsk.», 1960, 7, № 1, 1—8 (польск.; рез. русск., англ.).—Сравнительная оценка быстрого колориметрич. метода определения железа в творожных сырах путем экстракции и технич. колориметрич. метода показала, что метод экстракции является более точным, средняя ошибка по сравнению с методом сухой минерализации составляет 1%. Технич. метод определения железа в творожных сырах дает несколько большую ошибку — в среднем 10% по сравнению с методом сухой минерализации, но он более простой и быстрый и может широко применяться для технич. контроля в молочной промышленности. По резюме авторов

9Н165. **О выходах овечьего кускового сыра.** Dušek Bohumil, Kažimír Ladislav. Príspevok k otázke výťažnosti ovčieho hrudkového syra. «Polnohospodarstvo», 1960, 7, № 4, 285—296 (словацк.; рез. русск., англ.).—Сравнительное определение выходов овечьего кускового сыра при различных способах произ-ва показало, что при произ-ве сыра кустарным способом абс. выход (вес молока в *кг*/вес сыра в *кг*), рассчитанный на сыр с содержанием сухих в-в 52%, составлял в среднем 4,204 *кг*; использование сухих в-в молока 60,63%; жира молока 72,44%; кол-во отделенной сыворотки в среднем 60,36%, содержание жира в сыворотке 2,75% и сухих в-в 10,17%. При произ-ве сыра по официальной технологич. схеме получен средний абс. выход сыра 3,699 *кг*; использование сухих в-в молока составляло 69,24%; жира молока 88,82%; кол-во отделенной сыворотки 61,68% с содержанием жира 1,30% и сухих в-в 8,89%. Более рентабельным способом произ-ва является последний способ. По резюме авторов

9Н166. **Красное окрашивание белой рассольной брынзы.** Чомаков Христо. Червеното оцветяване при бялото саламурено сирене. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 10—11, 29, 55, 56 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—При исследовании проб белой рассольной брынзы с красным окрашиванием выделен возбудитель красного окрашивания — грамположительная, неподвижная, аспорогенная палочка размером 1—4 μ. Возбудитель хорошо развивается в среде с pH 4—7,5 и наиболее интенсивно продуцирует пиг-

мент в среде с pH 4,5—5,5. Продуцируемый пигмент не растворяется в воде, спирте, эфире, хлороформе, но растворяется в 10%-ном р-ре HCl (к-та). Возбудитель не устойчив к высоким т-рам (погибают при нагревании 30 мин. при 70—72°). Для предупреждения появления красного окрашивания в белой рассольной брынзе рекомендуется пастеризация молока при 70—72° в течение 30 мин., а также тщательная дезинфекция оборудования. Г. Джилавдарова

9Н167. Количественное определение сульфата карагенина в молочных продуктах. Hansen P. M. T., Whitney R. McL. A quantitative test for carrageenin ester sulphate in milk products. «J. Dairy Sci.», 1960, **43**, № 2, 175—186 (англ.).—Разработан метод колич. определения карагенина (I) (в-во колл. характера, экстрагируемое из *Chondrus crispus*), применяемого для стабилизации сыроваренных продуктов. Метод основан на весовом определении сульфата, входящего в состав I. Молоко предварительно диализируют в течение 48 час. при т-ре 5—6°, затем гидролизуют HCl 4 часа. В р-р добавляют активированный уголь и в-во для облегчения фильтрования. Выпавший осадок несколько раз промывают декантацией и отфильтровывают. Фильтры соединяют, нагревают и добавляют к ним $BaCl_2$ — выпадает $BaSO_4$, который определяют весовым путем после прокаливания в тигле Гуча. Результаты вычисляют по ф-ле: % сульфата эфира = (вес $BaSO_4$ в образце — вес $BaSO_4$ в слепом опыте) × 41,15. М. Либенсон

9Н168. Новое в зарубежных исследованиях мяса. Wismer-Pedersen J. Nyheder inden for den udenlandske kødforskning. «Konserves», 1960, **18**, № 10, 109—111 (датск.).—Обзорная статья. К. Г.

9Н169. Переоборудование цеха первичной переработки свиных туш. Чорбов Ярким. Устройство на кланична зала за обработка на свине. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 10—11, 26—28, 55, 56 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Описан комплекс мероприятий по переустройству убойного цеха (планируемая мощность 600 ошпаренных и 1000 обесшкуренных туш в смену). Изложены технологич. процессы шпарки и снятия шкуры и технологич. схема цеха. Г. Джилавдарова

9Н170. Сообщение комитета по способам убоя, назначенного Датской Академией технических наук.—Report of the Committee on slaughtering methods appointed by the Danish Academy of Technical Sciences at the reques of the Ministry of Justice. Acta polytechn. scand. Chem. incl. Metallurgy Ser., 1959, № 4, 35 pp., ill.» (англ.).—Изложены результаты исследований по влиянию оглушения электрич. током на качество свинины, в частности на появление кровоизлияний в тазобедренной и брюшной частях туши и на порчу мяса. Установлено, что геморрагич. пятна в мышцах образуются в том случае, если интервал между оглушением и забоем < 5 сек. Органолептич. и хим. исследования не показали различий в стойкости при хранении мяса, полученного от свиней, забитых с предварительным оглушением и без оглушения. pH вытяжки из *m. gracilis* окороков от свиней, забитых с оглушением и без оглушения, одинаков. А. Прогорович

9Н171. Связь pH мяса и содержания влаги в мясе индюшки во время раннего послеубойного периода. Dodge J. W., Stadelman W. L. Relationships between pH, tenderness, and moisture levels during early post-mortem aging of turkey meat. «Food Technol.», 1960, 14, № 1, 43—46 (англ.).—Проведены опыты с мясом индюшек в возрасте 18 недель — 15 месяцев с целью изучения зависимости изменения консистенции мяса после убоя от содержания общей и свободной воды в мясе, скорости охлаждения, поглощения воды, значения pH. Поглощение воды и скорость охлаждения не влияют на нежность консистенции мяса. Ускорение процесса созревания в воде, по-видимому, можно объяснить предупреждением обезвоживания горячепарных тушек. Послеубойное созревание и нежность консистенции мяса зависят от величины pH. Содержание общей и свободной воды не оказывает влияния на нежность мяса. Н. Покидова

9Н172. Действие ионизирующих излучений на мясо. III. Лучевая пастеризация целых потрошеных тушек битой птицы. Coleby B., Ingram M., Shepherd H. J. Treatment of meats with ionising radiations. III.— Radiation pasteurisation of whole eviscerated chicken carcasses. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 2, 61—71 (англ.).—Целые потрошеные тушки кур подвергали облучению γ-лучами Co^{60} дозами до 1 Мрад. Изучали изменения органолептич. показателей качества мяса при хранении в охлажд. состоянии. Найдено, что при облучении дозой 0,8 Мрад продолжительность хранения при 1° до появления гнилостного запаха увеличивается по сравнению с необлученным мясом в 5 раз, заметных изменений вкуса при такой дозе облучения не происходит. Качество облученных тушек при хранении постепенно ухудшается, но ощутимая разница в качестве мяса наступает после хранения, в ~1,5 раза более длительного по сравнению с периодом хранения необлученных образцов при 1°. Причиной порчи не является окислительное прогоркание жира. Библ. 19 назв. Часть II см. РЖХим, 1960, № 17, 71438. С. Светов

9Н173. Применение антибиотиков при холодильной обработке птицы. Pozo Fernandez Rafael, Valdecantos Jimenez Antonio, Estada Girauta Manuel, Sanz Sanchez Félix. Los antibióticos como complemento del tratamiento frigorífico de aves. I. «Rev. frio», 1960, **5**, № 2, 87—96 (исп.; рез. франц., англ.).—Изложены результаты исследований по применению хлортетрациклина и щел. солей полифосфорной к-ты при холодильном хранении цыплят, а также их упаковки в пленки из крайовака и полиэтилена. Исследовано изменение органолептич. свойств, потери веса, бактериологич. изменения. Отмечена эффективность применения хлортетрациклина при холодильной обработке птицы. Установлено, что применение щел. солей полифосфорной к-ты уменьшает потери веса независимо от вида упаковочной пленки (крайовак или полиэтилен). По резюме авторов

9Н174. Применение антибиотиков при хранении охлажденной птицы. Афанасьева Л., Дуброва Г. «Холодильн. техника», 1960, № 4, 38—39 (рез. англ.).—Погружение полупотрошеных тушек птицы, предварительно охлажденных в холодильной камере при т-ре 0—4° в течение 3—4 час., в холодный р-р биомицина (хлортетрациклина) конц-ией 25 *мг/кг* в течение 4—5 мин. в 2 раза удлиняло срок хранения птицы в охлажд. состоянии при 0° (до 23—25 дней). При варке птицы до полной готовности биомицин во многих случаях полностью не разрушается; его остаточное кол-во составляет 5—10% от первоначального. А. Прогорович

9Н175. Влияние созревания на качество говядины, полученной от животных, откормленных зерном и травой. Meyer Bernadine, Thomas Juanita, Buckley Ruth, Cole J. W. The quality of grain-finished and grass-finished beef as affected by ripening. «Food Technol.», 1960, **14**, № 1, 4—7 (англ.).—Изучалось влияние различных сроков созревания (2, 7, 21 и 42 дня) при т-ре 0,5° и относительной влажности ~85% на нежность, вкус и сочность говядины, полученной от 16 животных в возрасте 2 лет, откормленных зерном и травой, и сваренной путем воздушной и паровой варки. Нежность, вкус мяса и жира и сочность были значительно лучше у говядины от животных, откормленных зерном. После 21 дня созревания вкус мяса и жира ухудшался в обоих случаях. В обоих видах говядины наблюдалось значительное улучше-

ние консистенции (нежности) при созревании, но относительно большее улучшение консистенции отмечалось у говядины от животных, выкормленных травой. Утечка мясного сока и общие потери при варке увеличивались в процессе созревания; потери, связанные с испарением, не изменялись значительно при созревании. Н. Покидова

9H176. Вещества, обусловливающие вкус говяжьего мяса. Hornstein Irwin, Crowe Patrick F., Sulzbacher William L. Constituents of meat flavor: beef. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 1, 65—67 (англ.).—Свежее говяжье мясо после созревания, удаления жира и соединительной ткани измельчали и подвергали экстракции водой. При высушивании экстракта методом сублимации получали рыхлый порошок, растворимый в воде. При нагревании водн. р-ра порошка появлялся запах вареного мяса. При нагревании сухого порошка отмечался запах, напоминающий запах жареного мяса. В летучей фракции обнаружены небольшие кол-ва карбонильных соединений, NH_3 и H_2S. Выделена также маслянистая, вязкая жидкая смесь с сильно выраженным запахом. Н. Покидова

9H177. Сравнение методов определения начальной стадии порчи мяса. Jeney Endre, Jókay Márta, Lelkes Györgyné, Péter Ferencné. A hús romlásának korai kimutatására szolgáló módszerek összehasonlítása. «Élelmiszervizsg. közl.», 1960, 6, № 7, 185—191 (венг.; рез. русск., нем., франц.).—Проведена сравнительная оценка 8 хим. методов определения порчи мяса и органолептич. метода на 36 образцах говяжьего мяса и 27 образцах свинины. Из хим. методов лучшим является колич. определение азота аммиака. Метод прост по выполнению и дает возможность определить начальную стадию порчи мяса (11,00 *мг%*) до появления изменений, определяемых органолептич. методом. По резюме авторов

9H178. Установка для трихинеллоскопии свинины. Орлов И., Федоров Н., Рогов И. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 18—19.—Описание установки, состоящей из машины для нарезания мелких проб мышц — тахимиотома и динамич. ленточного компрессория, который автоматически раздавливает между двумя стеклянными пластинками пробы мышц, нарезанных тахимиотомом (не разрушая мышечных волокон), и подает их в поле зрения микроскопа или трихинеллоскопа (экспозиция каждого среза в поле зрения 5—10 сек.), а затем смывает срезы водой (т-ра 35—40°) со стекол и высушивает стекла горячим воздухом. А. Прогорович

9H179. Значение обнаружения *Str. faecalis* в мясе и мясных изделиях. Kelch F., Stehle E. Die Bedeutung des Nachweises von Str. faecalis in Fleisch und Fleischwaren. «Fleischwirtschaft», 1960, 12, № 2, 92—96 (нем.; рез. англ., франц., исп., итал.).—Приведен обзор литературы по обнаружению *Str. faecalis* в кишечнике человека и свиней и методы его дифференциации от *Str. faecium*, часто встречаемого в свином мясе и кишечнике свиней. Описана методика отбора проб и проведения посевов с кожи свиней и содержимого их кишечника. Дана рецептура питательных сред, использованных при проведении бактериологич. исследований. Установлено, что *Str. faecalis* относится к нормальной микрофлоре кишечника свиней, его обнаружение в ветчинных консервах не может считаться фекальным загрязнением от человека. Библ. 26 назв. В. Дыклоп

9H180. Повышение качества низкосортного мяса. Penny I. F. Up-grading of low-grade meat. «Chemistry and Industry», 1960, № 11, 288—289 (англ.).—Для придания нежной консистенции жесткому мясу рекомендуется обрабатывать его препаратами, содержащими протеолитич. ферменты. Для лучшего проникновения и равномерного распределения ферментов в толще мяса предлагается предварительно его обезвоживать методом сублимации, придавая ему пористую структуру. Наиболее эффективными являются р-ры фицина (в конц-ии 0,0025%) или папаина (0,005%), к которым для улучшения вкуса и сочности мяса могут быть добавлены поваренная соль (~0,2%) и мононатрийглутамат (0,01%). При такой обработке органолептич. оценки первоначально жесткого мяса улучшались на ~3,5 балла, значительно снижалось время его тепловой обработки. Библ. 6 назв. С. Светов

9H181. Холодильная обработка свинины, предназначенной для длительного хранения, и ее изменения в процессе хранения. Valdecantos Jimenez Antonio, Pozo Fernandez Rafael, Estada Girauta Manuel, Sanz Sanchez Félix. Tratamiento frigorífico de la carne de cerdo a largo plazo y sus modificaciones en el curso de la conservación. «Rev. frio», 1960, 5, № 2, 77—86 (исп.; рез. франц., англ.).—Обзор способов холодильного хранения пищевых продуктов. Отмечена диетич. ценность свинины и приведены данные о произ-ве свинины в Испании. Кратко рассмотрен процесс окисления и способы, предупреждающие окисление пищевых продуктов (применение антиоксидантов и различных видов упаковки). По резюме авторов

9H182. Контактное замораживание измельченного мяса и приготовление из него блоков. Чиков В. М. «Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли», 1959, вып. 15, 108—130.—Для приготовления используемых в колбасном произ-ве мясных блоков из кусочков мяса наиболее рационально производить замораживание измельченного мяса в р-ре, содержащем 22,4% NaCl и 1% $NaNO_2$, с предварительной обработкой 10%-ным р-ром NH_4NO_3 в течение 1 мин. и с последующей промывкой замороженного мяса холодной водой с т-рой 8° в течение 30 сек. Мясо следует измельчать на волчке с диаметром решетки 25 *мм* (вес кусочков мяса ⩾ 15—20 *г*). Т-ра рассола должна поддерживаться в пределах от —16 до —20° при продолжительности замораживания кусочков 7—8 мин. Блоки прессуют под давл. 15 *атм*; при этом коэф. плотности получаемого блока близок к коэф. плотности блоков, получаемых замораживанием мяса в формах на воздухе. Потери сока в процессе прессования при указанном давлении составляют ⩽1%. Содержание соли и нитрита в мясе, замороженном указанным способом, не превышает допустимых пределов. Мясо, замороженное в рассоле с нитритом, уже в первый месяц хранения теряет свой первоначальный цвет и буреет, но при тепловой обработке восстанавливает свой цвет без дополнительной обработки нитритом. Усушка блоков в процессе хранения не превышает усушки мяса в виде туш и полутуш. По резюме автора

9H183. Линия с мембранными аппаратами для замораживания мяса в блоках. Кончаков Г., Молотков Д., Яковлев А. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 5—7.—Описание устройства и принципа действия механизированной линии производительностью 20 *т* блоков в сутки. Линия скомплектована из 10 мембранных скороморозильных аппаратов, производительностью 2 *т* блоков в сутки каждый, устройства для механич. загрузки сырья в бумажные мешки и в скороморозильные аппараты и напольного ленточного транспортера. При формовке и замораживании мясопродуктов в мембранном аппарате применяется влагонепроницаемая упаковка, исключающая потери продуктов при замораживании (естественные потери не превышают 0,1%). Приведена схема (план и разрез) цеха выработки мяса в блоках производительностью 20 *т* в сутки. Г. Джилавдарова

9H184. Предохранение мяса от ослизнения при медленном воздушном размораживании. Данилов М. М., Кондратенко А. А. «Сб. научн. работ.

Заочн. ин-т сов. торговли», 1959, вып. 4, 22—28.—При размораживании мяса применено УФ-облучение (дважды в сутки по 6 час.) бактерицидными лампами типа БУВ-15 и БУВ-30, установленными на расстоянии ⩾50 *см* от полутуш, с одновременным повышением т-ры в помещениях от 0 до 6, 10° при относительной влажности воздуха 95—98%. Оттаивание мяса считалось законченным при повышении его т-ры в толще до 0°. Затем в течение 1—2 суток производилось подсушивание поверхности мяса усиленной циркуляцией воздуха (5—6 объемов в час) с одновременным применением интенсивного облучения (из расчета на 1 $м^3$ помещения 3—5 *вт*). Исследование органолептич., хим.-бактериологич. показателей качества мяса, а также данные люминесцентного анализа показали, что предложенный метод размораживания значительно уменьшает кол-во микробов на поверхности (286 бактерий на 1 $см^2$ поверхности туши вместо 83 926 бактерий на контрольных тушах в конце оттаивания и соответственно 0 и 125 бактерий в 1 *г* внутри туши), улучшает товарный вид и органолептич. показатели мяса, почти полностью исключает процессы ослизнения. А. Прогорович

9Н185. **Определение количества нитратов и нитритов в мясных изделиях.** Giolitti Giovanni. Ricerche sul dosaggio dei nitrati e dei nitriti nelle carni conservate. «Arch. veterin. ital.», 1960, **11**, № 1—2, 67—80 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Изложен метод определения нитратов в мясных изделиях (колбасы, консервы), основанный на микробиологич. восстановлении KNO_3 в KNO_2 культурами актиномицетов (*Streptomyces* N. 2357 из группы *S. ruber* или *S. coelicolor* NRRL 1257) с последующим добавлением N-1-нафтилэтилендиаминсульфокислоты. Интенсивность р-ции определяют колориметрич. или фотометрич. способом. В присутствии нитритов кол-во нитратов рассчитывают по разнице. Библ. 34 назв. Г. Роганова

9Н186. **Практические мероприятия по улучшению качества вареной прессованной ветчины.** Roth Ioan. Măsuri practice pentru îmbunătățirea calității șuncii fierte presate. «Ind. aliment. Prod. anim.», 1960, **8**, № 1, 10—13 (рум.).—Изложен технологич. процесс произ-ва ветчины с указанием значения качества сырья и роли отдельных производственных процессов на качество готового продукта. Отмечено особое значение санитарно-гигиенич. мероприятий в различных фазах производства. А. Марин

9Н187. **Режим сушки стойких в хранении сухих колбас в климатических сушилках.** Иовчев Ж. Режимът за сушене на трайни колбаси в климатичните сушилни. «Хранит. пром-ст.», 1960, 9, № 4, 20 (болг.).—Предусмотренный технологич. руководством режим сушки колбас (т-ра созревания 10—12°, влажность воздуха 75—85%) не является оптимальным для технологич. операций, предшествующих сушке (разделка, обвалка, жиловка и т. д.). Т-ра 10—12° при подготовительных операциях благоприятствует усиленному развитию биологич. и хим. процессов в мясе, в результате чего снижается качество готового продукта. Установлено, что продукция хорошего качества получается при снижении т-ры созревания и подготовительных операций до 5—7° в условиях 75—85%-ной влажности и умеренного движения воздуха. Г. Джилавдарова

9Н188. **Влияние понижения pH на теплостойкость кокков, изолированных из остаточной микрофлоры мясных консервов.** Stankiewicz Hanna. Wpływ obniżenia pH na ciepłooporność ziarniaków wyizolowanych z mikroflory resztkowej konserw mięsnych. «Prace inst. i lab. badawcz. przem. spożywcz.», 1959, 9, № 3, 53—61 (польск.; рез. русск., англ.).—Понижение pH до 5,4 добавлением молочной, лимонной или винной к-т вызывает значительное снижение теплостойкости терморезистентных кокков, выделенных из консервов. При культивировании этих бактерий на средах с пониженным pH наблюдается уменьшение кол-ва колоний по сравнению с контрольной пробой. Понижение pH мяса до 5,4—5,35 добавлением указанных к-т не вызывает заметных изменений вкуса мяса. По резюме автора

9Н189. **Сравнительное качество яиц, снесенных курами в условиях клеточного содержания и при свободном выгуле.** Cornford S. J., Blount W. P., Eggitt P. W. Russell, Coppock J. B. M. Study of the quality of free — range and laying battery hen eggs with particular reference to baking. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 2, 115—121 (англ.).—На протяжении 5 месяцев (апрель — август 1958 г.) испытывали качество свежих яиц (в особенности в отношении удовлетворения требований, предъявляемых к ним кондитерской пром-стью), снесенных курами одной и той же породы при приблизительно одинаковом кормлении, но различных условиях содержания. Результаты испытаний показали, что яйца той и другой группы кур практически почти по всем показателям не отличаются одни от других, за исключением весьма большой разницы в цвете желтков; желтки яиц, снесенных курами при клеточном содержании, значительно бледнее. С. Светов

9Н190. **Усвояемый лизин белков рыб и водорослей.** Baba Haruo. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1960, **26**, № 3, 330—333 (японск.; рез. англ.).—Основным источником лизина (I) в питании японцев являются белки рыб. При определении содержания I в белках рыб, рыбных продуктов и водорослей, содержание усвояемого I определяли по методу Карпентера (РЖХимБх, 1957, № 2, 2141). Установлено, что в треске при содержании 12,90% N присутствует I 9,50 *г*/16 *г* N и усвояемого I 7,90 *г*/16 *г* N; усвояемость составляет 83,2%; для рыбной муки соответственные данные: 11,92; 8,65; 7,60; 87,5; для муки из печени тунца 12,70; 7,25; 5,49; 75,6; для экстракта из этой печени 8,40; 5,39; 5,46; 101,0; для молоди двухстворчатых моллюсков 13,60; 8,20; 6,45; 78,5; для устриц 12,19; 7,10; 6,17; 87,0; для хлореллы 9,25; 4,71; 2,96; 63,5; для *Scenedesmus* 11,05; 6,90; 3,20; 54,5. При тепловой обработке рыб и моллюсков теряется ~10% усвояемого I. При р-ции с глюкозой и ацетальдегидом эти потери составляют более половины. А. Юдицкая

9Н191. **Весовой и химический состав морского окуня.** Печатина В. И., Леонова А. П. «Рыбн. х-во», 1960, № 9, 66—68.—Исследован весовой и хим. состав морского окуня, крупного — с головой весом > 0,8 *кг* и мелкого — с головой весом < 0,8 *кг*, выловленного в р-не Ньюфаундлендских банок. Приведены результаты определения соотношения веса различных частей тела рыбы, выловленной в разное время года, а также хим. состава мяса крупного и мелкого окуня и хим. состава голов, внутренностей и икры. Г. Джилавдарова

9Н192. **Новый метод определения летучего восстанавливающего вещества и его применение.** Suzuki Taneko. «Токай-ку суйсан кэнкюсё кэнкю хококу, Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.», 1959, № 26, 89—98 (японск.; рез. англ).—Описан метод определения свежести сырой рыбы, из которой были приготовлены консервы, по определению в последних летучих восстанавливающих в-в. 1 *мл* 0,02 н. щел. р-ра $KMnO_4$ помещают во внутреннее отделение микродиффузного аппарата, а испытуемый р-р — во внешнее. Закрывают аппарат и термостатируют при 50° 1,5 часа. Затем после добавления 0,2 *мл* 12 н. H_2SO_4 и 0,3 *мл* 20%-ного KJ во внутреннее отделение аппарата титруют 0,02 н. $Na_2S_2O_3$. Результаты рассчитывают исходя из пробы 1 *мл* соуса консервированной рыбы или 1 *г* свежей рыбы. Показано, что степень свежести сырой рыбы может быть установлена определением летучих восстанавливающих в-в в консервированной рыбе. По кол-ву

летучих оснований в консервах нельзя судить о степени свежести исходной сырой рыбы. Либенсон

9Н193. **Оценка свежести донной рыбы.** Sato Yoshihiro. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1960, 26, № 3, 312—316 (японск., рез. англ.).—Установлено, что неприменимость метода оценки свежести рыбы, предложенного Амано, к донной рыбе (*Limanda angustirostris*, *Microstoma Kitaharae*, *Xystrias grigorjewii* и др.), а также к *Squid ommastrephes* обусловлена высоким pH ($>6,2$) их мышечной ткани. Последнее является результатом низкого содержания молочной к-ты и высокого содержания окиси триметиламина. А. Юдицкая

9Н194. **Консервирование облучением рыб северо-западной части Тихого океана. Жареные рыбные палочки.** Miyauchi David T. Irradiation preservation of pacific northwest fish: precooked fish sticks, «Food Technol.», 1960, 14, № 8, 411 (англ.).—Получены отрицательные результаты хранения (при 20 и при 2°) обжаренных панированных рыбных палочек, облучавшихся дозами $\leqslant 2,0$ Мрад в герметич. банках или в майлар-полиэтиленовых пакетах. Проведенные опыты позволяют судить о нижнем уровне доз облучения рыбных палочек. А. Юдицкая

9Н195. **Проникновение тетрациклиновых антибиотиков в мясо тунца, камбалы и морского ерша и их устойчивость при обработке паром и стерилизации.** Lerke Peter A., Farber Lionel. Penetration of tetracycline antibiotics into tuna, sole, and rockfish flesh and their stability during steaming and retorting. «Food Technol.», 1960, 14, № 5, 217—221 (англ.).—Изучали динамику проникновения антибиотиков (А), хлортетрациклина (I) и окситетрациклина (II), в тунца, филе камбалы и морского ерша. Установлено, что NaCl не влияет на поглощение А мясом тунца. Кожа и подкожный слой мяса ($\sim 0,5$ *см*) препятствуют проникновению А в лежащие ниже слои. Для целого тунца, вымачивавшегося 7 суток в р-рах I (18,4 γ/*мл*) и II (17,6 γ/*мл*), на глубине 1,5 *см* от поверхности кожи А отсутствовали. Накопление А только на поверхности кожи делает возможной практически полную инактивацию их при обработке паром — технологич. операции процесса произ-ва консервов из тунца: в течение 45 мин. разрушается 75% исходного кол-ва I в коже и 100% в мясе на глубине 1 *см*. Дополнительная инактивация А при стерилизации консервов обеспечивает полное их отсутствие в готовых консервах. При обработке филе камбалы и морского ерша р-рами А наибольшее проникновение отмечено в первые 5 мин., и далее скорость поглощения А падает в течение часа. При хранении филе при 5° в течение 7 и 9 суток потери I составляли 16,8 и 16,5% соответственно. Кулинарная обработка в домашних условиях значительно инактивирует содержавшиеся в сырье А, и остающееся незначительное кол-во А не превышает допускаемого правительственным постановлением от 16 апреля 1959 г. А. Юдицкая

9Н196. **Исследование процессов копчения продуктов с применением инфракрасных лучей и коптильной жидкости.** Шушпанов П. И. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 10, 75—79 (рез. англ.).—Исследован новый метод копчения рыбы и других продуктов на спец. установке полупроизводственного типа, представляющей собой две параллельные металлич. плоскости длиной 2 и высотой 0,8 *м*, на которых в шахматном порядке расположены термоизлучатели (зеркальные лампы или электроспирали). Наилучший технологич. эффект получен при «инфракрасном копчении» рыбы при мягких режимах облучения, создаваемых 3-рядными и 2-рядными расположениями ламп, включенных через 1 или 2 лампы в каждом ряду. Этим режимам облучения соответствует мощность установки 15—30 *квт*, т-ра средних частей рыбы 75—80°. Продолжительность «инфракрасного копчения» при этих условиях различных пород рыб, имеющих одинаковый вес и начальную т-ру, 15—45 мин.; потери веса при копчении 15—20%. Дана приближенная теоретич. оценка температурных полей в облучаемых телах. А. Прогорович

9Н197. **Состав фенолов копченой рыбы.** Юдицкая А. И., Лебедева Т. М. «Рыбн. х-во», 1960, № 9, 69—73.—Фенолы (Ф) извлекали из рыбы (Р) двумя способами. По первому способу экстрагировали Ф эфиром, очищали проведением через Na-соли, из которых после подкисления повторно извлекали эфиром. По второму способу выделяли летучие Ф отгонкой с паром и очищали аналогично первому способу. Состав Ф исследовали методом хроматографии на бумаге (р-ритель метилэтилкетон) после превращения Ф р-цией с диазосульфокислотой в присутствии NaOH в смесь Na-солей фенилазокрасителей. Установлено, что в Р любого способа копчения всегда присутствуют: гваякол, фенол, *м*-крезол и *о*-крезол. В зависимости от способа копчения в Р могут находиться *п*-крезол, метиловые эфиры пирогаллола и два неидентифицированных Ф, названные условно фенол-Х и фенол-У. В летучей и нелетучей фракциях могут присутствовать одни и те же фенолы. Ю. Чельцова

9Н198. **Лекции по консервированию пищевых продуктов. Рыба и рыбные продукты. Рыбные консервы.** Houwing H. Leergang in het verduurzamen van voedingsmiddelen. Vis en visserijprodukten. Conserveren van vis door verhitting. «Conserva», 1960, 9, № 4, 107—111 (гол.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 8Н180.

9Н199. **Новые виды консервов из тунца.** Артюхова С. А., Бабченко Н. Н. «Рыбн. х-во», 1960, № 9, 59—65.—Разработана технология произ-ва 4 видов консервов из тунца. Подробно рассмотрены процессы дефростации, предварительной разделки сырой рыбы, охлаждения и выдержки бланшированого мяса тунца, разделки и очистки вареного тунца, порционирования, укладки, заливки, закатки и стерилизации консервов. Особое внимание уделено процессу термич. обработки мяса тунца. Для установления оптимального режима термич. обработки испытаны способы: бланшировки острым паром в автоклаве при 100° в течение 0,5, 1, 2, 3 и 4 час.; варки в 1,5%-ном р-ре NaCl в течение 0,5, 1 и 2 час.; бланшировки в сардиносушильном аппарате ИСС-6 с предварительной укладкой в банки сырой рыбы; бланшировки в аппарате ИСС-6 с укладкой в качалки сырых половинок балыка и теши; обезвоживания тунца двойной бланшировкой. Наилучшие результаты получены при обезвоживании тунца двойной бланшировкой: первая 1,5 часа острым паром при 100°, вторая в аппарате ИСС-6 (после выдержки, разделки, порционирования и укладки в банки) в банках острым паром при 100° и горячим воздухом при 120°. Этот способ включен в технологич. инструкцию. Приведены данные о потерях и отходах при разделке (в % к весу сырца) и нормы расхода сырья и вспомогательных материалов при произ-ве консервов из пятнистого тунца (в *кг* на 1 тыс. физ. банок № 3 весом нетто 250 *г*). Г. Джилавдарова

9Н200. **Бактериологическое исследование порчи рыбных сосисок. 1. Количество бактерий в рыбных сосисках, поступающих в продажу.** Akamatsu Mikio. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1959, 25, № 7—9, 545—548 (японск.; рез. англ.).—Проведено бактериологич. исследование 35 образцов рыбных сосисок и 14 образцов рыбной ветчины. Во всех исследованных образцах продуктов (ОП) обнаружены бактерии (Б), и большинство ОП ($\sim 80\%$) содержало 10^2—10^3 аэробов и 10^1—10^2 анаэробов на 1 *г* мяса. При хранении ОП в течение ~ 2 недель при 30° увеличение числа Б происходило без особой закономерности, и в ряде ОП кол-во как аэробов, так и анаэробов превышало 10^6 на 1 *г* мяса. Порча ОП во время хранения

при 30° не коррелировала с исходным числом Б и их последующим ростом. Условия произ-ва указанных продуктов не обеспечивают торможения роста аэробных и анаэробных Б. А. Юдицкая

9Н201. **О качестве кацуо-буси. IV. Зависимость качества кацуо-буси от содержания веществ, подобных инозинату гистидина.** Oishi Keiichi, Tamura Yuko, Murata Kiichi. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1959, 25, № 10—12, 646—648 (японск.; рез. англ.).—Повторные опыты подтвердили отсутствие связи между качеством кацуо-буси и содержанием 17 видов аминокислот, а также инозиновой к-ты и родственных ей в-в. Так же не подтверждена зависимость качества кацуо-буси от его жирности. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 8Н194. А. Юдицкая

9Н202. **К вопросу новой технологии производства черного байхового чая, при условии предварительного разделения чайных флешей на листья и стебли.** Холава И. А. «Тр. н.-и. ин-т чайн. пром-сти. ГрузССР», 1958, № 2, 34—43.—Показано, что каждый элемент флеша отличается от остальных не только физ. свойствами, но хим. составом. Для каждого элемента необходим оптимальный режим переработки. Г. Н.

9Н203. **Количественные изменения микрофлоры в процессах производства и хранения чая.** Пруидзе В. Г. «Тр. н.-и. ин-т чайн. пром-сти. ГрузССР», 1958, № 2, 128—139.—Установлено, что чайный лист содержит довольно большое кол-во микроорганизмов (М). При выдерживании в производственных условиях оно возрастает за сутки в 5 раз, а при пониженной т-ре (+1, —1°) размножение почти прекращается. В процессе переработки кол-во М сильно колеблется — увеличивается в процессе завяливания, уменьшается в процессе скручивания, при ферментации, начиная с третьего часа, возрастает, в процессе сушки снижается до 0,95% от кол-ва, содержащегося в ферментированном листе. При произ-ве зеленого байхового чая М почти полностью уничтожаются. При сортировании полуфабриката чая кол-во М возрастает. При хранении чая в герметичной таре М погибают. Хранение при 70%-ной относительной влажности воздуха способствует размножению М и порче чая. Необходимо хранение при низкой относительной влажности воздуха. Из резюме автора

9Н204. **Влияние химического состава питьевой воды на качество настоя черного байхового чая.** Микеладзе Г. Г. «Тр. н.-и. ин-т чайн. пром-сти. ГрузССР», 1958, № 2, 44—53.—Установлено, что хим. состав воды оказывает сложное воздействие на качество чайного настоя. Заваривание чая в воде, содержащей железо, недопустимо (настой приобретает бурую окраску и металлич. привкус). Настой в дистил. воде имеет более тупой аромат, бледный цвет и горьковатый привкус. Карбонатная жесткость воды в определенных пределах оказывает положительное влияние. Некарбонатная жесткость влияет отрицательно. $NaHCO_3$ до определенной конц-ии улучшает качество настоя, а при высокой конц-ии делает его не пригодным для потребления. Хлорид и сульфат натрия улучшают аромат настоя, почти не влияя на вкус. Ионы кальция вызывают снижение общего содержания экстрактивных в-в и помутнение настоя. Ионы магния улучшают аромат при высокой конц-ии, придавая настою горький привкус. Необходимо стандартизировать метод заваривания чая для дегустации, употребляя искусств. воду вместо природной. Рекомендуют в воде растворять (в *мг/л*): $Ca(HCO_3)_2$ 40,2, $Mg(HCO_3)_2$ 14,5, $NaHCO_3$ 25,6, NaCl 82,2. Из резюме автора

9Н205. **Преимущества поточной организации производства.** Joy A. R. Straight-line design saves labor. «Plant Admin.», 1960, 20, № 6, 92—93, 136 (англ.).—Описана организация переработки кофе на ф-ке фирмы Kelly, Douglas and Co. в Барнеби (Британская Колумбия, Канада). Э. Б.

9Н206. **Исследование экстрактивности заменителей кофе. I. Экстрактивность жареного цикория.** Nedelkovits János, Hajnár Henriette. Kávészerek extrakttartalmának vizsgálata. I. A pörkölt cikória extraciója. «Élelmiszervizsg. közl.», 1960, 6, № 4—5, 115—120 (венг.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Исследовали влияние кол-ва воды, длительности экстрагирования, степени обжарки и измельчения на кол-во экстрактивных в-в жареного цикория. Установлено, что все перечисленные факторы влияют на кол-во экстрактивных в-в, получаемых из цикория. В. Гурни

9Н207. **Исследования по химии табака.** Ильин Г. С. «Табак», 1960, № 4, 30—32.—Обзор. Библ. 19 назв. Г. Н.

9Н208. **К вопросу об увлажнении табачных листьев.** Асмаев П. Г., Трубников В. Ф. «Табак», 1960, № 4, 27—29.—Установлено, что при увлажнении табака кондиционированным воздухом распределение влаги по различным участкам пластинки табачного листа (ПТЛ) неравномерно. Неравномерность влажности ПТЛ увеличивается с увеличением относительной влажности воздуха. Резкое увеличение неравномерности влажности ПТЛ при увеличении относительной влажности воздуха сверх 50% объясняется, по-видимому, начинающимся активным поглощением влаги кристаллоидным комплексом табака. Из резюме авторов

9Н209. **Самоувлажнение болгарских табаков при естественной ферментации.** Фетваджиев Владимир. Самонавлажняване на ориенталския тютюн при естествената ферментация. «Научни тр. Н.-и. ин-т тютюна — Пловдив», 1960, 3, 181—188 (болг.; рез. русск., нем.).—Установлено, что видимое переувлажнение табаков, которое проявляется при их согревании с потеплением, является результатом переувлажнения, не замечаемого зимой вследствие уменьшения эластичности табака и медленности процессов в нем. Из резюме автора

9Н210. **Экстрагирование табака органическими растворителями и выводы о химическом составе дыма.** Mouron J.-C., Bonnet J., Neukomm S. Extraction of tobacco by some organic solvents and consequences on chemical composition of the smoke. «Oncologia», 1960, 13, № 2, 271—278 (англ.).—Экстрагирование табака сигарет производили при 15—20° петр. эфиром, 95%-ным этанолом, бензолом (I), CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2. Общее кол-во экстрактивных в-в (ЭВ) увеличивалось с возрастанием влажности волокон табака от 10 до 25%, а затем уменьшалось. Не отмечено зависимости кол-ва ЭВ от влажности при значениях последней < 10 и $> 35\%$. Различные р-рители (I, CCl_4) давали одинаковое кол-во ЭВ, но различного состава (равным было только кол-во парафинов). Установлено, что различные р-рители растворяют разные в-ва и даже при извлечении одинаковых кол-в экстрактивных в-в в разной степени снижают содержание в табаке канцерогенных в-в, поэтому кол-во извлеченных экстрактивных в-в не является показателем возможного снижения содержания канцерогенных в-в. Показано, что алифатич. углеводороды не участвуют в пиросинтезе ароматич. углеводородов, в частности бензпирена, наибольшее снижение содержания которого в табаке достигнуто экстрагированием р-рителем, не растворяющем парафинов. М. Лапин

9Н211. **Об использовании методов дегустации табака.** Веселинов М., Гюзелев Л., Георгиев Св. Върху приложението на дегустационния метод при тютюна. «Бълг. тютюн», 1960, № 9-10, 429—439 (болг., рез. англ.).—Дегустация табака — основной метод определения качества дыма табака (Т) и единственный, когда сопоставляют Т с небольшими различиями по курительным свойствам. Для получения правильных показателей дегустации необходимо четко дифферен-

цировать отдельные виды ощущений, вызываемых дымом Т, и точно оценивать их интенсивность. Вся группа ощущений дегустатора может быть разделена на следующие: физиологич. (наркотич. действие на организм), обонятельные, вкусовые и осязательные. В соответствии с этим показатели качества дыма Т при дегустации — вкус, аромат, физиологич. крепость, сумма вкуса и аромата и гармоничность (полнота); первые три показателя определяются непосредственно при дегустации и оцениваются в баллах, последние два — вычисляются на основе оценок аромата и вкуса. Приведена характеристика указанных 4 видов ощущений, в частности внешних признаков физиологич. крепости дыма. Для каждого признака рекомендуется оценка по 6-балльной системе с постепенным уменьшением балла по мере снижения качества. Балл по гармоничности является суммой баллов аромата, вкуса и физиологич. крепости. При проведении дегустации рекомендуют метод треугольника, т. е. сравнения образца с двумя другими, близкими ему по качеству, или прокурку отдельного, случайно выбранного образца из испытуемой группы. Расхождение между баллами разных дегустаторов по отдельным признакам не должно превышать ±0,3 балла. Описаны подготовка образцов к дегустации с доведением их влажности до 12—13%, техника и условия дегустации. Г. Диккер

9H212. Исследование степени обжарки пшеницы в процессе производства светлоокрашенного соуса. Моригути С., Нисияма Т. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1960, 38, № 6, 274—278, 27 (японск.; рез. англ.).—Исследовали влияние обжарки пшеницы на общее содержание азота и степень окраски соуса. Исследовано превращение крахмала в клейстеризованный крахмал при обжарке. Найдено, что приготовленный соус из слабо обжаренной пшеницы содержит сравнительно большое кол-во общего азота и слабо окрашен. Степень обжарки пшеницы может быть определена по кол-ву клейстеризованного крахмала.

Т. Чегнова

9H213. Изучение неорганических компонентов соевого соуса. Сообщение III. Содержание фосфора и калия. Tanaka Shigetaka, Ueda Ryuzo. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1959, 37, № 5, 203—207, 20 (японск.; рез. англ.).—Определяли содержание P в соевом соусе фотометрич. методом при помощи молибденовой сини, а K — при помощи Na-тетрафенилбора. В 25 изученных сортах соуса содержание P составляло 0,04—0,31%, а K 0,19—0,96%. Не установлено связи между содержанием P и K и качеством соуса. Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 14, 51627.

Резюме авторов

9H214. Поляризационно-микроскопическое обнаружение плодов *Conium maculatum* в порошкообразном анисе и других смесях. Czaja A. Th. Polarisationsmikroskopischer Nachweis der Früchte von Conium maculatum L. in Anispulver und anderen Mischungen. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.», 1960, 113, № 1, 52—57 (нем.).—Наличие частиц плодов болиголова (ПБ) крапчатого (*Conium maculatum*) в порошкообразном анисе, особенно ввозимом из Италии, требует точного метода обнаружения этой примеси. Хим. и микроскопич. методы не дают удовлетворительных результатов. Только при помощи поляризационного микроскопа можно обнаружить частицы ПБ, так как некоторые клетки БП (напр., слизистые клетки эпидермиса, клетки экзокарпа) имеют двойное лучепреломление и светятся при помещении между 2 скрещенными поляризаторами. Приведены микрофотографии клеток ПБ. В. Корлякова

9H215. Влияние упаковочного материала на потери KJ и *l*-аскорбиновой кислоты при хранении соли. Celerýn Jan, Líkař Otakar, Reisenauer Roman. Vliv obalů na skladovací ztráty KJ a kyseliny *l*-askorbové v soli. «Obaly», 1960, 6, № 5, 144—145 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Опытами по хранению соли, обогащенной KJ и витамином C, установлено, что лучшим видом упаковки является бумага с покрытием на основе поливинилиденхлорида.

По резюме авторов

9H216. Современное состояние вопроса о веществах, вводимых в пищевые продукты. Weinberg Bernd. Food additives: the current picture. «Canad. Chem. Process.», 1960, 44, № 9, 73—74, 110, 112, 114 (англ.).—Быстрое развитие способов произ-ва пищевых продуктов (ПП) вызвало появление новых законов, регулирующих введение добавок (Д) в ПП (эмульгаторы, антиоксиданты, стабилизаторы, красители и пр.). Рассмотрена эволюция этой части законодательства в США и Канаде. В Канаде издан список допускаемых Д с указанием их назначения и дозировки. Д не должны быть вредными для здоровья и не должны маскировать плохое качество продукта. Определение токсичности некоторых в-в, главным образом их канцерогенности, проводится на животных. Приведен перечень в-в, вызывающих эксперим. опухоль у крыс, с указанием дозы и длительности кормления животных. Этот перечень включает дульцин, диэтиленгликоль, карбоксиметилцеллюлозу, тиомочевину, *n*-диметиламиноазобензол, *o*-аминоазотолуол, полиоксиэтилен-8-стеарат, поливинилпирролидон, полиоксиэтилен-20-сорбитанмоностеарат и некоторые (зеленые, синий, фиолетовый, оранжевый, желтый) синтетич. красители.

В. Корлякова

9H217. Химические вещества, добавляемые к пищевым продуктам. Cerutti Giuseppe. Le industrie agrarie e gli additivi chimici negli alimenti. «Latte», 1960, 34, № 6, 411—414 (итал.).—Перечислены в-ва, добавляемые к пищевым продуктам для улучшения внешнего вида, цвета, запаха, вкуса, консистенции или сохранности: буферные и нейтрализующие, консервирующие, сладкие (не имеющие пищевой ценности), имеющие питательную ценность, стабилизаторы, эмульгаторы. Указаны допустимые нормы каждого из них, предварительные условия применения и методы токсикологич. анализа. А. Верещагин

9H218. Эффективность консервантов. Souci S. W., Raible K. Zur Wirkungsanalyse der Konservierungsstoffe. Diskussionsvorschlag. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.», 1960, 112, № 5, 376—382 (нем.).—Законодательство ФРГ предписывает, чтобы кол-во консервантов (К) не превышало дозы, необходимой для сохранения продукта. Однако научно-обоснованной базы для установления этой величины нет и максим. узаконенными дозами К считаются практически эффективные. Необходимо провести опыты консервирования пищевых продуктов, предварительно определив их начальную зараженность или специально заразив определенным видом и кол-вом микробов и затем установить: какая конц-ия К прекращает их развитие. Опыты должны быть поставлены при различных вариантах факторов, влияющих на развитие микрофлоры (т-ра хранения, характер упаковки и др.).

В. Корлякова

9H219. Исследования по действию смесей консервирующих веществ. Сообщение III. Действие простых смесей консервантов на *Aspergillus niger* и *Saccharomyces cerevisiae*. Rehm Hans-Jürgen, Stahl Ursula. Untersuchungen zur Wirkung von Konservierungsmittelkombinationen. III. Mitt. Die Wirkung einfacher Konservierungsmittelkombinationen auf *Aspergillus niger* und *Saccharomyces cerevisiae*. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.», 1960, 113, № 1, 34—47 (нем.).—Консерванты (К) по силе их совместного действия в смесях на *Aspergillus niger* делят на три группы: в-ва, оказывающие дополнительное действие на *A. niger* в смеси с другими К; в-ва, оказывающие дополнительное или слегка антагонистич. действие; синергисты. К первой группе относится Na-формиат, ко второй — бен-

зойная к-та, этиловый и пропиловый эфир *n*-оксибензойной к-ты, к третьей — борная к-та и Na-сульфит. Действия смесей К на *Saccharomyces cerevisiae* оказалось в некоторых случаях совпадающим с воздействием на *A. niger*, а в других — совершенно противоположным. Приведены диаграммы действия смесей консервантов на *A. niger* и на *S. cerevisiae*. Часть II см. РЖХим, 1960, № 12, 49739. Из резюме авторов

9Н220. **Химическое значение летучих веществ пряностей при консервировании пищевых продуктов. IV. Структура и бактерицидная активность терпенов.** Katayama Teruhisa, Nagai Isamu. Chemical significance of the volatile components of spices in the food preservative viewpoint. IV. Structure and antibacterial activity of terpenes. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1960, 26, № 1, 29—32 (англ.).—Изучено бактерицидное действие 32 соединений, в том числе: чистых препаратов эвгенола (I), карвакрола (II), тимола (III), изоборнеола (IV), ванилина (V), салицилового альдегида и летучих спиртов и альдегидов. Установлено, что I, II, III, IV и V подавляют рост бактерий (при разведении ⩾ 2000) *Bac. subtilitis, Esch. coli, Salm. enteritidis, Staph. aureus, Prot. morganii, Pseud. aeruginosa*, причем их бактерицидная активность не зависит от числа двойных связей в циклогексановом кольце и от введения в него кетонной группы. Введение OH-группы, непосредственно связанной с циклогексановым кольцом, еще более усиливает активность. Предполагается, что введение ванильной и эвгеноловой эссенции в рыбные изделия будет способствовать их сохранению. В. Гурин

9Н221. **Антиоксиданты в пищевых продуктах.** Stuckey B. N. Antioxidants in food products. «Canad. Food. Indr.», 1960, 31, № 10, 40—42 (англ.).—Наиболее употребительны следующие синтетич. антиоксиданты (А): пропилгаллат (I), бутилированный оксианизол (II), бутилированный окситолуол. В США применяют смеси А с добавлением к ним лимонной к-ты, увеличивающей стойкость А против разрушающего действия на продукт металлов (железа и меди), особенно проявляющегося при нагревании. Способ введения А зависит от природы пищевого продукта (ПП), его дальнейшей обработки и назначения. Можно вводить А: непосредственно в ПП при размешивании, гарантирующем полное смешивание (для масел и жиров); в виде обработанной А соли (для соленых орехов, жареного картофеля); опрыскиванием р-ром А в масле поверхности ПП, идущих по транспортеру (для ПП жареных в масле, риса и пр.); путем нанесения А на внутреннюю поверхность упаковки (для крекеров, пирожных, кондитерских изделий); путем добавления к картофельным хлопьям перед сушкой. Выбор и кол-во А зависят от качества жира, его назначения, наличия в нем следов металлов и воды, технологич. процесса обработки, метода и длительности вымешивания, растворимости А в стабилизуемом ПП. Для масел и жиров берут ~0,02% А. А увеличивают стойкость как начального продукта (жир), так и изготовленных из него изделий (печенье). Приведены данные повышения сохраняемости различных ПП при введении в них А. Даны рецептуры нескольких смесей А, применяемых в США. Напр., смесь TENOX2 содержит (в %): II 20, I 6, лимонной к-ты, 4, пропиленгликоля 70. В. Корлякова

9Н222. **Перспективы в области развития способов упаковки.** Riddell G. L. The experiments of today — the packages of tomorrow. «Brit. Packer», 1960, 22, № 5, 311—314 (англ.).—Рассмотрены особенности и трудности испытаний упаковочных материалов для пищевых продуктов. Подчеркивается необходимость строгого согласования условий испытания с условиями эксплуатации упаковочного материала. В противном случае возможны серьезные ошибки. Обсуждена методика определения паропроницаемости упаковочных материалов. Отмечена перспективность применения упаковочных материалов на основе усиленного целлюлозного волокна (бумага, картон), особенно в сочетании с пластиками в виде слоистых упаковочных материалов. Такие материалы обладают высокой паро-, водо- и газонепроницаемостью и обеспечивают высокую герметичность упаковки. Я. Муравин

9Н223. **Новый вид упаковочных материалов для пищевой промышленности.** Belšán Ladislav, Novák Milan, Votava Václav. Nový druh obalového materiálu s použitím v potravinářském průmyslu. «Obaly», 1960, 6, № 3, 68—72 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Применение микрокристаллич. воска для пропитки бумажных материалов позволяет получить новый упаковочный материал для пищевых продуктов. Новый материал по сравнению с обычно применяемым для упаковки пищевых продуктов (парафинированная бумага и др.) имеет заметное преимущество по внешнему виду, меньшей паропроницаемости, технологич. свойствам. Пропитка микрокристаллич. воском может быть осуществлена на имеющемся производственном оборудовании для парафинирования бумаги. Я. Муравин

9Н224. **Новый упаковочный материал для пищевой промышленности.** Генель С. В., Коновалова Д. В., Муравин Я. Г. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 7, 23—26.—Разработан способ произ-ва упаковочного материала — бумаги, покрытой тонким слоем полиэтилена (25—50 μ) в расплавленном виде. Этот материал обладает высокой паро-, водо- и воздухонепроницаемостью. За 48 час. водопроницаемость 0,4 *г/см*^{2}, а паропроницаемость 0,3 *г/см*^{2} и воздухопроницаемость $0,5 \cdot 10^6$ *мл/см*^{2}. Материал позволяет герметично упаковывать продукты с применением термич. сварки. Такая упаковка применима для пищевых концентратов, сушеных овощей и плодов, молочных и других продуктов. Н. Сабуров

9Н225. **Свойства упаковок для пищевых продуктов, подвергаемых в них ионизирующему облучению.** Feazel Charles E., Jr, Burks Robert E., Jr, Moses B. C., Tripp George E. Testing packages for irradiated foods. «Package Engng», 1960, 5, № 4, 43—45, 121, 124 (англ.).—Модельные продукты — 5%-ные р-ры уксусной к-ты, сахара и NaCl (легкоупаковываемые), растительное масло (хлопковое) и 5%-ный р-р молочной к-ты (трудноупаковываемые) — подвергали действию ионизирующего облучения дозой ⩽ 6 М ф. э. р. в упаковках из различных синтетич. пленок. Установлено, что большинство пленок удовлетворительно переносит указанную дозу облучения. Продукты во всех упаковках приобретают посторонний запах. Лучшими упаковочными материалами для облучения в них продуктов следует считать слоистые материалы. В. Гурни

9Н226. **Защитные покрытия для консервной тары.** Stevens H. P., Ellis R. F. Can coatings now tailor-made for top product protection. «Canad. Packag.», 1960, 13, № 8, 46—48 (англ.).—Первыми защитными покрытиями для внутренней поверхности консервной тары (КТ) были лаки и эмали на основе природных смол и высыхающих масел. Им на смену пришли покрытия на синтетич. смолах, обладающие лучшими защитными свойствами (лучшая хим. стойкость, бо́льшая твердость). Защитные покрытия для КТ подбирают по комплексу свойств (стойкость к к-там пищевых продуктов, нетоксичность и отсутствие передачи посторонего запаха и привкуса продукту, стойкость к механич. операциям при изготовлении тары, стойкость к т-ре пайки, сохранение твердости и адгезии при нагреве). Испытание покрытий заканчивается опытной закладкой консервов и наблюдением за их хранением. Наружную защиту консервной тары осуществляют литографированием. Подбор грунта, красок и покровного бесцветного лака производят в зависимости от назна-

чения тары: для плодов и соков, быстро стерилизуемых при низких т-рах,— одни требования, а для мясных, рыбных и овощных консервов, стерилизуемых при более высоких т-рах и экспозициях,— требования более жесткие, чтобы в процессе стерилизации лакокрасочное покрытие не изменило цвета, блеска и твердости. Я. Муравин

9H227. **Поведение электролитической белой жести в качестве материала тары для консервов с кислотами и сахарами (соки и варенье).** Barbieri Giulio, Milanese Giovanni, Rosso Silvio. Comportamento della banda stagnata elettrolitica come contenitore per conserve alimentari acido-zuccerine (succhi e marmellate di frutta). «Ind. conserve», 1960, 35, № 3, 196—199 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Опытами с электролитич. белой жестью марок Ferrostan № 75 и Ferrostan № 100, вырабатываемой в Италии, установлено, что жесть со слоем олова в 22,5 *г/м²* пригодна для изготовления тары для соков и нектаров с низким содержанием к-т и без антоцианов; лакировки тары не требуется. Высокая кислотность продукта, присутствие антоцианов и сульфитирование вызывают необходимость лакировки тары; в этом случае пригодна жесть со слоем олова в 17 *г/м²*. Г. Новоселова

9H228. **Методы этикетировки упаковок пищевых продуктов.** Day Federick T. Practical and eye appealing methods of sealing and labelling food products. «Food Inds S. Africa», 1960, 12, № 11, 25, 27, 29, 31 (англ.).—Упаковка должна не только защищать пищевой продукт от влияния влаги, O_2, микроорганизмов, но и придавать ему привлекательный вид. Дан обзор различных типов бумажных этикеток (Э) для пищевой тары: Э с нанесенным слоем клея, термоприклеивающиеся, самоприклеивающиеся. Выбор метода этикетировки, формы и красочного рисунка Э зависит от материала тары (жесть, стекло, пластики, ткань, картон, вощеная бумага, кость и др.) и вида пищевого продукта. Этикетировка может проводиться вручную или при помощи автоматич. и полуавтоматич. устройств. Для Э с клеевым слоем при активации водой (напр. Э с декстриновым клеем) важен правильный подбор кол-ва смачивающей влаги. Весьма перспективны термоприклеивающиеся Э (со слоем синтетич. смолы или каучука) двух типов: 1) мгновенного действия, активируемые теплом при непосредственном контакте Э с поверхностью тары; последующий сдвиг Э при этом невозможен; 2) замедленного действия, активируемые теплом за несколько секунд до контакта с поверхностью тары. Второй тип удобнее для механизации, так как процесс этикетировки может быть отделен от предварительного нагрева Э; такой метод особенно хорош для легко повреждаемых пищевых продуктов: бисквиты, кексы, шоколад и др. Для термоприклеивающихся этикеток важен правильный выбор т-ры, времени тепловой активации и давления, под которым ведется процесс этикетировки. Я. Муравин

9H229. **Способ и установка для облучения пищевых продуктов.** Stoddard Edgar S. Method and means for irradiating foods. [General Electric Co.]. Пат. США 2920969, 12.01.60.—Аппарат для облучения включает камеру со стенками, не пропускающими γ-лучей, устройство для помещения на него продукта (на некотором расстоянии от стенок) и устройство, перемещающее в-во (Co^{60}), испускающее γ-лучи, по спирали вокруг облучаемого продукта. Применение аппарата повышает возможный срок хранения пищевых продуктов, напр. мясного фарша и свежих плодов и овощей. Г. Новоселова

9H230. **Способ получения автолизатов из белковых веществ.**— Verfahren zur Herstellung eines Autolysates aus Eiweißstoffen. [Andreas Lendvai]. Австр. пат. 204698, 10.08.59.—Патентуется способ получения автолизата (А) из белковых в-в (БВ) растительного, животного или микробиологич. происхождения. Распад БВ проводят в присутствии какого-либо сахара или полимера, при расщеплении которого образуется сахар, при т-ре 40—60° — оптимальной для ферментов процесса распада, который в таких условиях заканчивается очень быстро (2 суток). Для предотвращения последующего ферментативного изменения продукт распада быстро нагревают до 80—90°. А отличаются приятным, сладким вкусом; прибавлением кофе, шоколада или карамели им можно придать различный аромат. А находят широкое и разнообразное применение (самостоятельно или в качестве добавок) в пищевой и фармацевтич. промышленности. А. Гинзбург

9H231. **Ребристый фильтр.** Goodman H. F. Kantfilter. [The APV Co. Ltd]. Шведск. пат. 167706, 14.07.59.—Ребристый фильтр (РФ) для молока, пива и растительных масел представляет набор круглых колец двух размеров из тонкого металлич. листа, собранных концентрически и стянутых по оси в виде длинного цилиндрич. пакета в цилиндрич. кожухе. Внутреннее кольцо имеет центральное отверстие, которое в собранном РФ образует осевой канал для притока или оттока жидкости; внешний канал образован зазором между кожухом и набором внешних колец. Внутреннее и внешнее кольцо соединены рядом радиальных стержней, толщина которых меньше толщины листа колец. В собранном РФ стержни смежных колец наложены друг на друга и жидкость фильтруется, проходя в зазоре между стержнями. Радиальные пространства между стержнями образуют камеры РФ, сообщающиеся попеременно с осевым и внешним каналом РФ через прорези в соответствующих кольцах. В такой конструкции РФ течение жидкости радиальное между двумя смежными камерами. В другой конструкции РФ кольца сплошные, прорези отсутствуют и течение жидкости, фильтрующейся через зазоры между стержнями,— осевое. Общая фильтрующая длина РФ равна длине ребра двух стержней, умноженной на их число и 0,5. К. Герцфельд

9H232. **Способ получения пищевых продуктов, содержащих ферменты, витамины и растворимые углеводы, путем экстракции водой из пшеницы.** Ludewig Heinz. Verfahren zur Herstellung eines Enzyme, Vitamine und lösliche Kohlenhydrate enthaltenden Nahrungsmittels durch Extraktion mit Wasser aus Weizen. Пат. ГДР 16951, 18.06.59.—Извлекают муку грубого помола 3—8-кратным кол-вом воды при 6—8° 30 мин., отделяют водн. фазу, содержащую ферменты, витамины и растворимые углеводы, и высушивают распылением в вакууме; шрот высушивают в вакууме и используют для получения крахмала; или же смешивают указанный экстракт с крахмалом и пускают на вакуум-распылительную сушилку. К водн. фазе могут быть добавлены витамины, напр. B_1 и амид никотиновой кислоты. О. Магидсон

9H233. **Способ производства быстро разваривающихся зерновых продуктов.** Miller Frederick J. Process for producing quick cooking cereal product. [General Foods Corp.]. Пат. США 2930697, 29.03.60.—Зерна пшеницы, сорго, шелушеного овса или риса погружают в воду на время и при т-ре, достаточных для увеличения их влажности, при которой они размягчаются и набухают (напр., до 30—45%), затем их расплющивают для нарушения целостности их оболочек и обнажения эндосперма (напр., путем пропуска между вращающимися валами диам. 30 *см* при зазоре между ними 0,25—0,5 *мм*). Расплющенные, изменившие форму, но не распавшиеся зерна дополнительно замачивают в воде для дальнейшего их набухания и повышения влажности (напр., до 50—75%), затем их варят в небольшом кол-ве воды или обрабатывают паром для клейстеризации крахмала, после чего зерна высушивают в потоке горячего воздуха в условиях, при которых скорость удаления влаги с поверхности зерен превы-

шает скорость диффузии ее из внутренних слоев зерна (напр., в течение 10—20 мин. при т-ре воздуха 135—149° и скорости 122—244 *м/мин*). Перед сушкой зерна могут быть промыты для удаления крахмала. В результате такой обработки получают зерна большего, против первоначального, объема, пористой структуры с плотно прилегающими остатками оболочек к эндосперму. С. Светов

9Н234. **Консервирование зерен пшеницы.** Copley Michael J., Mecham Dale K., Weinstein Nathan Eli, Ferrel Robert E. Process of canning wheat. [United States of America as represented by Secretary of Agriculture]. Пат. США 2929725, 22.03.60.— Освобожденную частично от плодовых оболочек (путем сухой или мокрой обработки поверхности зерен) пшеницу в виде цельных зерен замачивают в воде до повышения ее влажности до 40—60%, затем выгружают в банки, которые герметизируют и подвергают термообработке для стерилизации. Пример. Образцы по 300 *г* пшеницы вместе с 600 *г* воды обработали 2—3 мин. в мешалке с лопастями, не оказывающими режущего действия на зерно. После удаления воды и промывания получили неповрежденные зерна, очищенные от внешних оболочек. Затем образцы погружали в подсоленную воду (2% NaCl) на 31—47 мин. до достижения влажности зерен 50%. Далее образцы помещали в металлич. банки, которые закатывали под вакуумом и стерилизовали (60 мин. при 115°). Органолептич. испытания после добавления воды и нагревания в течение 10 мин. (до полного поглощения воды) показали, что образцы обладали прекрасными качествами в отношении вкуса, запаха, цвета и структуры. С. Светов

9Н235. **Составы, содержащие ароматические вещества и лецитин, на сахарной основе и способ их изготовления.** Schultz Thomas H., Talburt William F. Compositions containing flavoring agent and lecithin in a sugar base and process of making the same. [United States or America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2929723, 22.03.60.—Патентуется способ приготовления твердых ароматич. составов (ТАС), в которых ароматич. в-ва (АВ) окружены твердым, непроницаемым слоем пищевого в-ва, что обеспечивает длительное хранение ТАС без потери ими аромата или ухудшения качества. АВ (напр., апельсинное масло) и лецитин эмульгируют в расплавленной смеси сахаров и формуют. Лецитин окружает каждую частицу АВ защитной пленкой и этим обеспечивает сохранение аромата как во время изготовления, так и при хранении ТАС. Расплавленный сахар приготовляют путем уваривания смеси сахаров до 150°. Сахара берут в таком соотношении, чтобы гарантировать получение аморфной сухой карамельной массы, напр. (в вес. ч.): сахарозы 50, лактозы 20, глюкозы 22, патоки 60, воды 23. Кол-во вводимого лецитина зависит от его чистоты, природы АВ и сахаров и обычно колеблется от 0,1 до 5% от кол-ва сухих в-в сахаров. В случае использования АВ в виде водноспиртовых эссенций рекомендуется предварительно удалить воду и спирт. ТАС применяют при произ-ве различных пищевых продуктов и напитков, напр. вводят в сухие соки для сообщения им свойств, утраченных при сушке. В. Корлякова

9Н236. **Устройство для выделения камней из шелушеного арахиса.** Андренко Г. П., Ткаченко В. Д. Авт. св. СССР 127571, 25.03.60.—Устройство состоит из приводимого в возвратно-колебательное движение решета и расположенной под ним камеры, в которую поступает от вентилятора струя воздуха. Для удержания осажденных камней от продольного перемещения вдоль решета на его поверхности перпендикулярно к направлению движения установлено несколько пластинчатых перегородок, вплотную примыкающих к поверхности решета. Е. Журавлева

9Н237. **Способ обработки кокосовых орехов и получаемый продукт.** Kelley Daniel J., Lanham Samuel E. Coconut treating process and product. [General Foods Corp.]. Пат. США 2917745, 15.12.59.—Для получения сухого продукта из свежей мякоти кокосовых орехов очищ. мякоть режут мелкими кубиками и сначала охлаждают до —1, —2°, затем медленно (в течение 2—4,5 час.) замораживают до достижения продуктом т-ры —8, —7°; замораживание может быть продолжено и далее до т-ры продукта —23, —12° (предпочтительно —18°) или до еще более низких т-р порядка —34, —40°. После замораживания продукт высушивают (тонким слоем на противнях) до влажности 5%. Сушка может быть проведена, напр., в воздушной сушилке при атмосферном давлении, при скорости движения воздуха 30—45 *м/мин* и т-ре его на входе 60—77° (т-ра продукта при этом не поднимается выше 49—66°). Продукт может быть высушен также и в вакуумной сушилке при остаточном давл. 20—200 *мм* рт. ст. (предпочтительно 40—100 *мм* рт. ст.) и т-ре циркулирующей воды 55—82° (обычно 71—82°), сушка продолжается в течение 9—25 час. (обычно 12—17 час.); максим. т-ра продукта $\leqslant$ 60—66°, влажность его при этом обычно снижают до ~1%. В результате такой обработки получают хрупкий продукт с об. в. 240 *кг/м*^{3}, отличающийся хорошим внешним видом и структурой и выдерживающий длительное хранение. С. Светов

9Н238. **Способ консервирования плодовых и овощных порошков.**— Traitement des poudres de fruits et légumes atomisées pour assurer leur conservation. [Victor Perrin]. Франц. пат. 1205090, 29.01.60.—Приготовляют плодовое или овощное пюре возможно более высокой конц-ии и высушивают его на распылительных сушилках обычным способом (давл. 10 *атм*, т-ра сушки 250°, т-ра отходящего воздуха 80°). Полученный порошок загружают в бункер, откуда постепенно направляют в вакуум-камеру, соединенную с бункером, посредством редукционного вентиля. Порошок поступает в упаковку, находящуюся в вакуум-камере, из которой выкачивают O_2. По окончании вакуумирования давление доводят до атмосферного, вводя в камеру инертный газ. Сушка концентратов обычно сопровождается разрушением ликопинов и каротинов (до 30% из первоначального кол-ва), что ухудшает вкус и внешний вид. Для предупреждения этого явления плодо-овощные пюре (напр., томат-пюре) смешивают с небольшим кол-вом (0,4%) растительного масла с низкой т-рой плавления (напр., арахисового) и сушат смесь. В. Гурни

9Н239. **Модифицированное молоко.** Block Richard J., Zweig Gunter. Modified milk. [The Borden Co.]. Пат. США 2903358, 8.09.59.—Патентуется состав и способ приготовления модифицированного коровьего молока, освобожденного от лактоальбумина (Л), в том числе и β-лактоглобулина, для уменьшения привкуса кипяченого молока при высокотемпературном нагреве в процессах пастеризации, стерилизации и сушки. Обезжиренное молоко свертывают (кислотным или сычужным способом) и отделяют казеин от сыворотки. В сыворотку для осаждения Л вводят нетоксичную водорастворимую соль 3-валентного железа в кол-ве, обеспечивающем осаждение $\geqslant$90% Л, и затем при перемешивании добавляют щелочь в кол-ве, обеспечивающем осаждение избытка соли железа, после чего фильтрованием удаляют осадок Л и соли железа. Обработанную сыворотку смешивают с казеином для получения восстановленного обезжиренного молока, не содержащего Л. Молоко при указанной обработке не нагревается до т-ры выше 50—55°. Пример. 1 *л* обезжиренного молока подкисляли до pH 4,55 р-ром 6 н. HCl (к-та). Казеин отфильтровали через марлю и промыли несколько раз водой. К сыворотке добавили 20 *мл* 1 *M* р-ра хлористого железа, pH сыворотки

после этого 3,7. Осадок удалили фильтрованием. При добавлении трихлоруксусной к-ты белки из сыворотки не осаждались. В освобожденную от белков сыворотку внесли разб. р-р NaOH или Na-карбоната для удаления избытка соли железа и установления pH 8. Безбелковую сыворотку можно также нейтрализовать обработкой основной анионообменной смолой, напр. амберлит IR-410 в основной форме (OH^- или CO_3^{2-}). Казеин, выделенный ранее из молока, 2 *мл* сливок и безбелковую сыворотку тщательно смешали в мешалке типа Waring Blender, смесь гомогенизировали и добавили р-ра NaOH до pH 6,8. Пастеризация восстановленного молока при 71,2° в течение 15 сек. не вызывала заметного привкуса. К модифицированному молоку можно добавлять различные компоненты для получения спец. диетич. продукта. М. Бенсон

9H240. **Устройство для обработки ультрафиолетовыми или другими лучами сильно абсорбирующих жидкостей.** Sauter Eugen. Einrichtung zur Behandlung von Strahlen stark absorbierenden Flüssigkeiten durch ultraviolette oder andere Strahlen. [Siemens — Schuckertwerke Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1039999, 19.03.59.— Патентуемое устройство характеризуется тем, что шероховатые излучатели, расположенные горизонтально и один под другим, служат поверхностью для стекания облучаемой жидкости (напр., молока), причем последняя капает на них из одной или нескольких разделительных канавок. Добавочные излучатели облучают одновременно жидкость снаружи. Этим достигается эффективность облучения. Дана схема устройства. А. Титов

9H241. **Способ производства молочного продукта.**— Procédé de fabrication d'un produit lacté. [Lactissa Soc. An.] Швейц. пат. 346754, 15.07.60.—Свежее питьевое молоко с небольшим кол-вом сахара сгущают до консистенции сиропа, затем наливают в форму для получения сплошного и одинакового по толщине слоя и окончательно высушивают в вакууме при 50—60°. Получают твердый губчатый или пористый слой, который разделяют на части в виде галет. Г. Джилавдарова

9H242. **Способ инжекции пара в сливки.**—. Procédé et dispositif d'injection de vapeur dans la crème. [Soc. Alfa Laval]. Франц. пат. 1189009, 28.09.59.—Для пастеризации сливок при 85—95° или стерилизации при 130° применяют инжекцию пара. Предложена аппаратура для инжекции пара, позволяющая избежать механич. ударов и местных перегревов, которые гомогенизируют сливки и вызывают потери масла в пахту. Пар вводится с постоянной скоростью и в виде множества мелких струй. Скорость подачи сливок регулируется автоматически при помощи поплавкового устройства. Инжектор представляет собой Т-образную трубу, одна из сторон которой вставлена в трубу, через которую проходят сливки. В этой части инжектора находятся шайбы, часть которых имеет желобки, пропускающие пар тонкими струйками в трубу со сливками. Аппарат позволяет регулировать скорость подачи пара, кол-во и размер струй. Приведены схема аппарата и его отдельных узлов. В. Красева

9H243. **Метод получения напитка из соевого молока.** Судзуки Ясухито. Японск. пат. 1790, 5.03.60.— К порошкообразной смеси измельченного сырого чайного листа, сахара и глюкозы добавляют небольшое кол-во воды и выдерживают 2—3 часа. Полученный полуфабрикат добавляют к соевому молоку в кол-ве 2—5% от веса последнего, в результате чего уничтожается неприятный запах и улучшается усвояемость получаемого продукта. Пример. Смешивают и измельчают (в *г*): сахар 10, глюкоза 5, порошок чайного листа 0,5, хлорофиллин 5 *мг*, смесь выдерживают 2 часа. Полученную зеленую клейкую массу добавляют к 180 *г* соевого молока, перемешивают и через 10 мин. получают готовый хорошо усвояемый напиток без запаха. Напиток обладает высоким содержанием белковых в-в и может быть рекомендован при заболеваниях пищеварительного тракта. Ю. Жмакин

9H244. **Способ улучшения консистенции мяса.** Beuk Jack F., Savich Alfred L., Goeser Paul A., Hogan John M. Method of tendering meat. [Swift & Co.]. Пат. США 2903362, 8.09.59.—Патентуется ферментативный способ улучшения консистенции мяса, состоящий в том, что в сосудистую систему животного перед его убоем впрыскивают растворенный в жидкой среде препарат протеолитич. ферментов (напр., папаин, бромелин, фицин и др.) из расчета 0,5—60 *мг* фермента на 1 *кг* живого веса животного; убой производят в течение ⩽24 час. после инъекции (предпочтительно через 30 мин.). Пример. 5 *г* папаина в порошке диспергируют в глицерине, затем прибавляют физиологич. р-р (0,9%-ный р-р NaCl), размешивают в течение 30 мин., устанавливают pH 7,2, центрифугируют, фильтруют и разбавляют физиологич. р-ром до 100 *мл*. Р-р вводили в яремную вену 5 овец в возрасте 2—3 года при живом весе животных 45—54 *кг* в дозах 15—60 *мг* папаина на 1 *кг* живого веса животного. Для целей сравнения качества мяса доступ р-ра в одну из задних ног каждого животного был прегражден путем соответствующей хирургич. операции. Время инъекции 1—5 мин. Животные были убиты по истечении 3 мин. после инъекции р-ра; туши разделаны и охлаждены в течение 24 час. Органолептич. оценки нежности консистенции мяса обработанных ферментами образцов были на 3—5 баллов выше оценок контрольных образцов. С. Светов

9H245. **Способ консервирования пищевых продуктов совместным действием антибиотиков и ионизирующего облучения.**—. Procédé de conservation des aliments par action conjuguée d'antibiotiques et de radiations ionisantes. [Pierre Vidal]. Франц. пат. 1217830, 5.05.60.—Патентуется способ консервирования пищевых продуктов, в частности мяса, погружением или обрызгиванием р-ром антибиотика, напр. р-ром хлоргидрата хлортетрациклина (I) конц-ией 10 *мг/кг*, и последующим облучением ионизирующими лучами в дозах 1—1,5 Мрад. Пример. Куски свинины, вырезанные после 24 час. остывания туш при 2—7° после убоя, погружали на 1 час в р-р I конц-ией 10 *мг/кг*, обсушивали в течение ⩾1,5 час. при вентилировании при 2—4°, упаковывали в газо- и водонепроницаемую упаковку (предпочтительно двухслойную) и облучали γ-лучами, напр. Co^{60}, дозой ~1 Мрад. Обработанное таким образом мясо сохранялось в течение нескольких недель, контрольные образцы (необработанные) портились в течение нескольких дней. Качество обработанного мяса изменялось несколько медленнее при раздельной обработке антибиотиком или ионизирующими лучами. Аналогичные результаты получены при применении данного способа для консервирования мяса цыплят. При дозах облучения 0,5—2 Мрад бактериостатич. действие антибиотиков, в частности I, увеличивалось на 2—3%. Г. Джилавдарова

9H246. **Способ копчения и копченые пищевые продукты.**—. Procédé de fumage de denrées alimentaires et produits ainsi obtenus. [André Inizan]. Франц. пат. 1174625, 13.03.59.—Патентуется способ копчения пищевых продуктов, в частности мяса, рыбы, сырых и вареных соленостей, вареных колбас, дымом, получаемым при сгорании сухих морских водорослей или их смеси с другим видом топлива. Процесс копчения может быть осуществлен в два этапа дымом от различного топлива. Перед копчением продукты должны быть хорошо высушены. Копченые продукты, приготовленные по патентуемому методу, обладают приятным вкусом и ароматом и хорошо сохраняются. А. Манербергер

9H247. **Способ изготовления искусственных колбасных оболочек.** Braun Emil. Verfahren zur Her-

stellung künstlicher Wursthüllen. [Carl **Freudenberg** K. G. auf Aktien]. Пат. ФРГ 972854, 8.10.59.—Искусственную колбасную оболочку изготовляют из сырья животного происхождения (преимущественно из обрезков шкур животных). Измельчение и набухание сырья производят обычными способами. К набухшему сырью перед формовкой добавляют глиоксаль в качестве дубильного в-ва. После формовки под давлением на кольцевой фильере кишку надувают при помощи сжатого воздуха и в таком виде предварительно сушат в сушильном канале. После сушки и удаления воздуха кишку свертывают в шпульку и подвергают дополнительной термич. обработке. При т-ре 65° обработку продолжают 6—10 час., при 80° ~2 часа, при 100° ~30 мин., при 120° ~10 мин. После хранения в течение 2 недель из сухой дубленой оболочки глиоксаль полностью улетучивается и оболочка пригодна к употреблению. И. Шахунянц

9Н248. **Яичные продукты.** Harris Benjamin R. Egg products. Пат. США 2902373, 2902375, 1.09.59.—Патентуются улучшенные яичные продукты (в частности, белки), обладающие повышенной взбиваемостью, получаемые добавлением в натуральные продукты ди- или триизопропилового эфира (или их смеси) лимонной к-ты в кол-ве 0,1—0,5% (предпочтительно 0,2—0,3%) от сухого веса белков (по пат. 2902373). Яичные продукты с такими же свойствами можно получить при добавлении к ним в тех же кол-вах моно- или диизопропилового эфира (или их смеси) винной к-ты (пат. 2902375). С. Светов

9Н249. **Мороженые яичные продукты.** Harris Benjamin R. Frozen egg products. Пат. США 2902372, 1.09.59.—Для улучшения свойств, в частности взбиваемости, мороженых яичных продуктов (обычно белков) предлагается перед замораживанием добавлять в них моноизопропиловый эфир лимонной к-ты в кол-ве 0,01—0,06% от веса жидкого продукта. Моноэфир может применяться в смеси с ди- и триэфирами лимонной к-ты с преобладанием в ней моноэфира. С. Светов

9Н250. **Сухой яичный продукт и способ его производства.** Gorman James M., Keith Arthur C. Dried egg product and method of preparation. [Seymour Foods, Inc.]. Пат. США 2901360, 25.08.59.—Патентуется способ обработки подвергаемых сушке яичных желтков или целых жидких яиц для улучшения их свойств при применении в кондитерской пром-сти и для удлинения сроков их хранения без порчи. Жидкие яичные продукты обрабатывают кукурузной или мальтозной патокой с содержанием редуцирующих в-в в пределах 20—35%. Гидролизаты берут в кол-ве 5—20% (предпочтительно 10—15%) от веса жидких яичных продуктов. После обработки яичные продукты сушат до влагосодержания $\geqslant 8\%$ (предпочтительно $\geqslant 3{,}5\%$). Хранят сухие продукты обычно во влагонепроницаемой таре при т-ре $7 \pm 3°$. Приведены примеры изготовления тортов с применением сухих яичных продуктов, обработанных указанным способом; результаты определений уд. веса теста и объема готовых изделий показали преимущества применения обработанных продуктов как до, так и после 6 месяцев хранения перед необработанными; качество готовых изделий, изготовленных на патентуемых продуктах, приблизительно одинаково с изделиями, изготовленными на замороженных яичных продуктах. С. Светов

9Н251. **Способ сохранения вкусовых и ароматических качеств жареного кофе посредством охлаждения.**—Conservation par congélation des qualités gustatives et aromatiques du café grillé. [Pierre Lhoumeau]. Франц. пат. 1214864, 12.04.60.—Обжареные зерна кофе охлаждают в аппарате Frécezer при постоянной т-ре (миним. т-ра 5°), применяя фиксированный или подвижный нейтр. пищевой консервант. Холодильник герметизируется при помощи каучуковой прокладки или давления. Способ обеспечивает нейтр-цию нежелательных соединений, парализует действие окислителей, подавляет р-ции, ведущие к искажению вкуса. В. Гурни

9Н252. **Способ производства концентрированного кофейного экстракта.** Kraut Theodore. Process for producing a concentrated coffee extract. [General Foods Corp.]. Пат. США 2931727, 5.04.60.—Для облегчения экстрагирования от жареного молотого кофе отделяют наиболее мелкую фракцию, смешивают ее с связующим в-вом (сорбитом, маннитом, моно-, ди- или полисахаридом), увлажняют, формуют в виде таблеток более крупных, чем наиболее грубые частицы молотого кофе, смешивают таблетки с этими частицами и осуществляют экстракцию. Г. Новоселова

9Н253. **Волокнистый фильтр для табачного дыма.** Touey George P. Fibrous tobacco smoke filter. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2928399, 15.03.60.—Патентуется усовершенствование фильтров, изготовляемых из синтетич. продольно расположенных извивающихся волокон, которые на своем протяжении соприкасаются друг с другом или расходятся. Для повышения поглотительной способности таких волокнистых фильтров (без увеличения их сопротивления просасыванию) наносят на волокна твердые тонкоизмельченные белковые частицы в кол-ве от 1 до 60% от веса фильтра. Внесение в массу волокон белковых частиц может осуществляться вдуванием или осаждением из суспензий в воде или летучих органич. жидкостях, или электростатич. и другими методами. Пример. Бесконечная ровница из 10 000 волокон ацетилцеллюлозы (8 денье) проходит через ванну, в которой при сильном взбалтывании пропитывается р-ром из 42 вес. ч. воды, 42 вес. ч. этанола и 15 вес. ч. тонкоразмолотой желатины (Ж). По выходе из ванны ровница отжимается и высушивается. После обработки волокна содержат приблизительно 6 вес.% прочно присоединенных к ним частиц Ж, придающих волокнам неровную поверхность. Изготовление фильтрующих мундштуков из обработанных волокон осуществляется обычными способами. Содержание никотина в главной струе дыма 10 шт. сигарет при фильтрующих мундштуках из волокон с Ж снижается с 20 до 13 *мг*, а смол со 150 до 114 *мг* при незначительном повышении сопротивления этих мундштуков просасыванию по сравнению с мундштуками, изготовленными из волокон без добавления Ж. Вместо Ж могут быть использованы при соответствующих составах р-ров казеин, клейковина пшеницы и другие белки. Г. Диккер

См. также раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Добавки к пищевым продуктам 9С520. Стойкость фосфористого цинка в пищевых продуктах 9С1407. Определение остатков пестицидов в пищевых продуктах 9Л508. Определение белка в пшенице 9С98. Электрофорез белков пшеницы 9С674. Хим. состав и питательная ценность джовара (каффская кукуруза) 9С1435. Аскорбиновая к-та и каротин в спаржевой капусте 9С1404. Питательная ценность молока 9С1393. Витамины группы В в молоке коров 9С1396. Хим. состав молока местной карпатской козы 9С1438. Пенициллин в молоке 9С1396. Противотуберкулезное действие молочнокислых продуктов 9С521. Влияние добавок в упаковочные материалы на качество пищевых продуктов 9П470. СВ молочных з-дов 9И300, 9И301

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *Ю. С. Чельцова*

9Н254. **Применение статистических методов при исследовании процессов брожения.** Schultz Jerome S., Reihard Donald, Lind Elmer. Statistical methods in fermentation development. «Industr. and

Engng Chem.», 1960, 52, № 10, 827—830 (англ.).—Изложены соображения о необходимости применения статистич. анализа результатов при полузаводских исследованиях процессов брожения. Приведены примеры планирования постановки опытов и обработки результатов методами вариационной статистики. С. С.

9Н255. **Эффективность применения ферментных препаратов в народном хозяйстве.** Сиволап И. К. «Спирт. пром-сть», 1960, № 7, 27—31

9Н256. **Определение аминокислот в ферментном препарате «Bistrin».** Jankov S. I. Aminosäuren im Enzympräparat «Bistrin». «Fruchtsaft-Ind.», 1960, 5, № 5, 174—176 (нем., рез. англ.).—Экстрагировали 2 *г* пектолитич. ферментного препарата «Bistrin», полученного в Болгарии и применяемого для осветления фруктовых соков, 50 *мл* 70%-ного спирта 24 час. при 20°; экстракт фильтровали, выпаривали досуха, извлекали ацетоном свободные аминокислоты, после выпаривания ацетона остаток растворяли в подкисленной бидистил. воде и центрифугировали. В очищ. р-ре разделяли компоненты посредством хроматографии на бумаге (р-ритель — *н*-бутанол + уксусная к-та + вода, 4 : 1 : 1; проявитель — нингидрин) и идентифицировали по значению R_F и специфич. цветным р-циям. Для колич. определения свободных и связанных аминокислот 2 *г* препарата обрабатывали 6 н. HCl при 102—105° 28 час.; после охлаждения гидролизата, отфильтровывания, высушивания в вакууме, растворения остатка в подкисленной HCl воде и центрифугирования определяли отдельные к-ты фотометром Пульфриха. Найдены (в *мг/г* сухого в-ва): глутаминовая к-та + треонин 19,04; серин + глицин 14,62; аланин 6,62; лизин + гистидин 8,41; аргинин 8,81; аспарагиновая к-та 3,21; лейцин + изолейцин 8,14; метионин + + валин 5,74; фенилаланин 5,69, тирозин 4,41; пролин и цистин обнаружены только качественно. Т. Лунина

9Н257. **Исследование кислотоустойчивости дрожжей. I. Отмирание дрожжевых клеток в зависимости от длительности воздействия растворов серной кислоты различных концентраций.** Gánti Tibor, Detrekóy Emil. Az élesztők savtűrésének vizsgálata. I. Az élesztősejtek pusztulása a savfok és idő függvényében. «Szeszipar», 1960, márc.-ápr., 31—33, 43, 44 (венг.; рез. нем., франц.).—Для биологич. очистки засевные дрожжи (Д) четвертой генерации подвергали воздействию 10, 20, 30, 40, 80%-ных р-ров H_2SO_4 в течение 8 час. Ежечасно отбирали пробы Д и обрабатывали их метиленовой голубой, приготовленной на фосфатном буфере; кол-во живых и мертвых клеток Д подсчитывали на микрофотоснимках. Найдено, что скорость отмирания клеток снижается по мере длительности обработки Д; в заводских условиях при обработке засевных Д в течение часа 16—28%-ным р-ром H_2SO_4 отмирает 25—35% от общего кол-ва дрожжевых клеток. С. Розенфельд

9Н258. **Производство кормовых дрожжей.** Görgényi Frigyes. A takarmányélesztő gyártás eddigi tapasztalatai. «Szeszipar», 1960, aug.-okt., 101—102, 130, 131. Hozzászólások, 106—107 (венг.; рез. нем., франц.).—Приведена сводка литературных данных о произ-ве кормовых дрожжей на венгерских спиртовых заводах. Ю. Ч.

9Н259. **Выпарные установки для отработанных вод при производстве дрожжей Торула.** Sázavský Václav. Odparka na odpadni vody z toruly. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 8, 180—185 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—На з-де в Уничове выпарки страдают от коррозии и образования инкрустаций. Рекомендуется предварительная обработка вод известью при нагревании и отделение осадков. Приведена ф-ла зависимости между конц-ией р-ров и коэф. теплопередачи. Рассмотрены 3 системы выпарок и их возможные варианты. Из резюме автора

9Н260. **Применение солода из плесневых грибов на спиртовых заводах.** Drews B., Specht H., Hoffmann W. Brennerei-Pilzmalze. «Branntweinwirtschaft», 1960, 100, № 9, 210—211 (нем.).—Кратко изложены общие сведения о применении в спиртовой пром-сти грибного солода, получаемого выращиванием *Aspergillus oryzae* в поверхностной культуре. Приведены эксперим. данные авторов по исследованию посторонних микроорганизмов, выделенных из инфицированного грибного солода. Т. Лунина

9Н261. **Роль селекционированных дрожжей в ведении спиртового брожения.** Ringheanu Daniel, Septilici Georgeta. Rolul drojdiilor selecționate în conducerea fermentației alcoolice. «Rev. gospod. agric. stat», 1960, № 9, 6—9 (рум.).—Рассмотрены ошибки применения селекционированных дрожжей (Д) в винодельческой практике, когда Д, селекционированные для одних вин, применяют при приготовлении других, напр. Токайские Д для Плавая и т. п. Рекомендуется применять Д, строго селекционированные для каждой технологии вина и каждого сорта винограда. Д должны быть предварительно адаптированы к SO_2. Для сусел с высокой сахаристостью нужны Д, специально адаптированные к высоким конц-иям сахара. Для ведения брожения при высоких т-рах (напр., в крупных резервуарах) необходимо применять термофильные расы. При переработке заплесневевшего винограда дрожжевую разводку вносят в повышенном кол-ве (до 6%). Г. Валуйко

9Н262. **Влияние перемешивания сбраживаемых сред углекислотой на процесс спиртового брожения.** Гуляев С. П. «Спирт. пром-сть», 1960, № 8, 12—17.—На двух опытных установках проводили сбраживание крахмалистого сырья при перемешивании бражки CO_2, отходящей из бродильных чанов. Установлено, что при перемешивании CO_2 в бражке уменьшается накопление биомассы дрожжей на 15—30%, сокращается длительность брожения на 6—8 час., на 30—40% уменьшаются отброды и кол-ва несброженных сахаров, смещается pH на 0,2—0,3. Ю. Чельцова

9Н263. **Исследование возможности использования материалов, содержащих полисахариды. I. Влияние электролитической обработки на сбраживание осахаренных заторов из крахмала батата.** Kobayashi Takeshi, Miyai Yoshitaka. «Bull. Osaka Industr. Res. Inst.», 1960, 11, № 1, 59—63 (японск.; рез. англ.).—Крахмал батата гидролизовали с H_2SO_4 при атм. давлении. Электролитич. обработкой удаляли 5-оксиметил-2-фурфурол, после чего р-ры сбраживались культурой *Saccharomyces saké* более быстро и полно. А. Жушман

9Н264. **Контроль при производстве спирта из батата. Часть 2.** Накамура Т., Нисиока С., Такэносита Н. «Хакко кёкайси,J. Ferment. Assoc.», 1960, 18, № 6, 291—297 (японск.).—Часть 1 см. РЖХим, 1961, 8Н262

9Н265. **Исследование изменений физических и химических свойств крахмала в клубнях батата в процессе разваривания. II.** Kawai Koichi, Arima Tetsuo, Ueyama Keiko. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1960, 38, № 4, 153—157, 15 (японск.; рез. англ.).—Исследованы мол. вес, степень полимеризации (СП), содержание амилозы, вязкость и уд. вращение крахмала (К) и разваренного крахмала (РК), приготовленных в чистом виде из 6 разновидностей батата (*Ipomoea batatas* LAM var.). Мол. вес К и РК составлял 65 300—230 600 и 42 700—76 100; СП 403—1423 и 263—470 соответственно. Амилоза и амилопектин, разделенные по методу Schoch, имели мол. в. 131 800—161 300 и 170 300—407 300 и СП соответственно 813—996 и 1051—2514. Содержание амилозы в К составляло 12,4—25,6%, в РК 18,0—28,4%. Содержание амилозы вообще при разваривании повышалось. Уд. вязкость, измеренная по Оствальду, была в К 2,89—5,05 и 2,42—2,88 в РК. Уд. вращение состав-

ляло для К $[\alpha]^{20}D$ 198—202° и для РК $[\alpha]^{20}D$ **194—201°.** Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 4, 13425.

Из резюме авторов

9Н266. **Комплексная переработка патоки и рентабельность.** Ризберг И. И. «Спирт. пром-сть», 1960, № 7, 32—33

9Н267. **Аналитическое исследование мелacc. Часть 8. Пламенно-фотометрическое определение калия, натрия и кальция в мелассах. Часть 9. О соединениях фосфора.** Мацубара И., Киносита С. «Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc.», 1960, 18, № 7, 345—348; 349—351 (японск.).—Часть 7 см. РЖХим, 1961, 8Н264

9Н268. **Применение охлаждения спиртных напитков на спиртовых заводах.** Cave C. S. Distilleries use liquor chilling. «Air Condit., Heat. and Ventilat.», 1960, 57, № 6, 87—89 (англ.).—Для предотвращения помутнения спиртных напитков (Н), происходящего при их охлаждении во время хранения, транспортировки и т. п., на спиртовых з-дах рекомендуется охлаждение Н ниже —1° с последующим отфильтровыванием образующейся суспензии перед розливом Н в бутылки. Даны рекомендации по выбору комплекта оборудования, необходимого для охлаждающей установки. Приведено описание режима ее работы и операции предварительного пассивирования аппаратуры для устранения вредного воздействия на вкусовые качества обрабатываемых спиртных Н. Дан примерный расчет расхода энергии при работе установки.

В. Синьковский

9Н269. **Пентахлорфенолят натрия как антисептик при спиртовом брожении.** Rosa Milan. Pentachlorfenolát sodný jako antiseptikum při lihovém kvašení. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 10, 226—229 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Исследовано антисептич. действие пентахлорфенолята Na (I) (при сбраживании мелассы в спирт) на смесь 4 культур молочнокислых бактерий, изолированных из инфицированных производственных заторов. Установлено, что лишь при дозе I 5 *мг*/100 *мл* развитие инфекции подавлялось нацело. При конц-ии I в 5 *мг*/100 *мл* наблюдалось заметное подавление процесса спиртового брожения, при дозе I 10 *мг*/100 *мл* брожение совсем не наступало. Добавление I 1 *мг*/100 *мл* к стерильному затору не оказывало никакого влияния на ход спиртового брожения; при инфицированных заторах добавление I 1 *мг*/100 *мл* снижало развитие молочнокислых бактерий на 69%. С применением хроматографии прослежено и показано влияние I на инверсию сахарозы в заторе. В отсутствие молочнокислых бактерий добавление малых доз I до 1 *мг*/100 *мл* не влияло на конечный результат брожения, но заметно задерживало развитие дрожжей в начальные периоды брожения (до 12 час.).

Н. Баканов

9Н270. **Абсорбционная способность спиртоловушки.** Тарарыков Г. М. «Спирт. пром-сть», 1960, № 7, 9—12.—Приведены результаты исследования эффективности работы спиртоловушки на Корыстовском спиртовом заводе.

Ю. Ч.

9Н271. **О качестве спирта-ректификата при одновременной выработке кормовых дрожжей.** Hermann Tiborné, Papp Ilona. Finomszesz minőségi problémák a takarmányélesztő gyártása mellett. «Szeszipar», 1960, júl., 86—87, 98, 99 (венг.; рез. нем., франц.).—При перегонке спиртовой бражки, из которой дрожжи отделены (с целью их использования в качестве кормовых дрожжей), наблюдается ухудшение качества спирта-ректификатора. Установлено, что повышение кислотности затора связано с извлечением из бражки дрожжей и что снижением этой кислотности можно значительно улучшить качество ректифицированного спирта.

С. Розенфельд

9Н272. **Распределение и рост дрожжей в сусле moromi при производстве сакэ.** Носиро Кикуо. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 9, 661—658 (японск.).—При брожении сусла moromi большое кол-во дрожжей (Д) ($\sim$50%) находятся в шапке образующейся пены, остальные Д суспендированы в бражке. Рост Д прекращается на 10—12-й день брожения при содержании спирта в бражке 10—12%. Максим. содержание Д к этому моменту $2{,}5 \times 10^8$ в 1 *г*, затем начинает понижаться (автолиз клеток).

Из резюме автора

9Н273. **Изучение влияния неорганических солей при производстве очищенного сакэ. 9. О влиянии неорганических компонентов при разведении дрожжей при производстве сакэ. 10. Поведение неорганических компонентов «moromi».** Ито Кёгоро, Кояно Асаки. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 12, 907—903; 1960, 55, № 1, 64—60 (японск.).—Сообщение 8 см. РЖХим, 1961, 7Н258

9Н274. **Исследование аэрированных заторов. 3. Экспериментальное приготовление очищенного сакэ.** Кавамура Минору, Ямасита Кацу, Умэмура Тайити, Токумура Харухико. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 11, 810—807 (японск.).—Сообщение 2 см. РЖХим, 1961, 8Н202

9Н275. **Исследование аэрированных заторов. 4. Последующая обработка приготовленного мисо и опыты с аэрированным затором.** Йосии Хисао, Иноуэ Тосиюки, Исихара Акиёси, Йосида Масацугу. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 12, 892—888 (японск.).—Сообщение 3 см. реф. 9Н274

9Н276. **Исследование порчи сусла сакэ. 6. Морфология бактерий, появляющихся в дрожжевой культуре на сусле moromi.** Ямада Масакадзу. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 9, 662—661 (японск.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 7, 28530.

9Н277. **Исследование органических кислот при производстве сакэ. I. Органические кислоты в рисе, кодзи, мото, мороми, сакэ и отходах производства.** Уэда Р., Хаясида М., Китагава Э. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1960, 38, № 7, 337—342, 33—34 (японск.; рез. англ.).—С применением разделительной хроматографии на силикагеле в рисе найдено 15 органич. к-т, главными компонентами которых являлись уксусная, фумаровая, янтарная (I), лимонная (II), яблочная (III) и гликолевая к-ты. В кодзи содержалась, кроме названных к-т, молочная к-та (IV) при общем содержании органич. к-т 160 *мг*/100 *г* сухих в-в и относительном увеличении кол-в I, II, III и IV во время брожения. В дрожжевой разводке (moto) в период наибольшей т-ры кол-во IV достигало 70% (750 *мг*/100 *г*) от общего кол-ва к-т, второе место занимали уксусная к-та и какая-то неизвестная к-та. Состав к-т в главном заторе (moromi) сакэ (в момент фильтрации) и в отходах был одинаков; главным компонентом являлась янтарная к-та, кол-во III несколько превышало количество IV.

Из резюме авторов

9Н278. **Применение эталонов при исследовании очищенного сакэ и синтетического сакэ. Сообщение I. Применение систем Co — Cr.** Сато Син, Нисикава Хисао. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 9, 688—684 (японск.).—В качестве цветных эталонов для определения качества очищ. сакэ и синтетич. сакэ предложены р-ры $CoCl_2$ и $K_2Cr_2O_7$, смешиваемые в определенных соотношениях. Р-ры пригодны для определения степени старения сакэ по его окраске и могут сохраняться в течение >6 месяцев. Преимуществом применения р-ров является отсутствие флуоресценции в отличие от применявшихся ранее реагентов органич. характера.

Ю. Жмакин

9Н279. **Об азотистой кислоте, образующейся в процессе перегонки при производстве сакэ.** Като Ити-

ро. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 9, 674—670 (японск.).—Исследовано возникновение HNO_2 (I) в процессе дистилляции при получении очищ. сакэ. Интенсивность восстановления HNO_3 (II) до I зависит от состава сброженной массы и хим. состава воды. При определении баланса N в процессе высокотемпературной обработки сакэ необходимо учитывать, кроме II, и образующуюся I.
Ю. Жмакин

9Н280. **Увеличение производства уксуса применением установок для глубинного брожения. Часть II.** Thom Heřman. Přechodné zvýšení výroby octa pomocnou submersní ocetnicí. Čast II. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 7, 153—157 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Описан процесс получения уксуса глубинным брожением, протекания глубинного брожения во времени и его особенности сравнительно с обычным методом. Показано значение изменчивости уксусных бактерий на отдельных стадиях в зависимости от факторов среды (ее состава, содержания питательных в-в, степени аэрации, бродильной среды и т. п.). Результаты показаны в сводной таблице. Установлено, что глубинный метод характерен высокими скоростью брожения и выходом уксуса, возможностью применения чанов малой емкости, отсутствием стружечной их насадки и, следовательно, исключением периодич. ее замены. Способ может с успехом применяться при сезонном повышении потребления уксуса. Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 98451.
Н. Баканов

9Н281. **Производство лимонной кислоты сбраживанием в погруженной культуре кислотных гидролизатов крахмала батата.** Усами С., Такэтоми Н. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kakagu zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 9, 1602—1605, A 88 (японск.; рез. англ.).—Продукты расщепления глюкозы, образующиеся при нагревании при повышенном давлении, тормозят накопление лимонной к-ты (I) при последующем сбраживании среды погруженной культурой *Asp. niger*. Предварительное ферментативное разжижение крахмала обеспечивает возможность проведения последующего кислотного гидролиза в более мягких условиях, при котором почти не наблюдается образования тормозящих лимоннокислое брожение продуктов. При кислотном гидролизе крахмала до глюкозы на 90% выход I при брожении составляет 50—60% от использованного сахара без образования глюконовой и щавелевой к-т. В гидролизате, декатионизированном ионообменной смолой, образуется максим. кол-во I. Добавление метанола к среде заметно усиливает накопление I. При этом, если метанол добавляют к засевной культуре, то не требуется его внесения в главный затор.
Из резюме авторов

9Н282. **Улучшенный колориметрический метод для определения соли железистосинеродистой кислоты в мелассе.** Marier J. R., Clark D. S. An improved colorimetric method for determining ferrocyanide ion, and its application to molasses. «Analyst», 1960, 85, № 1013, 574—579 (англ.).—При получении из свекловичной мелассы лимонной к-ты брожением применяют в качестве осаждающего агента соль железистосинеродистой к-ты; для контроля за остаточным содержанием которой в мелассе разработан точный, с хорошей воспроизводимостью колориметрич. метод, дающий возможность определять ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в кол-ве 5 до 80 γ с точностью ±0,6—5,0%.
Г. Бенин

9Н283. **Очистка технической молочной кислоты ионообменными смолами.** Rabek T. I., Trochimczuk W. Über die Reinigung technischer Milchsäure mit Ionenaustauschharzen. «Nahrung», 1959, 3, № 7-8, 658—669 (нем.; рез. англ., франц., русск.).—Для очистки молочной к-ты (I) применяли последовательно включенные колонки: сильнокислый катионообменник (КО) Wofatit F и слабощел. анионообменник (АО) Wofatit FD. Общая весовая емкость в 0,001 *экв/г* КО 2,9; АО 5,7. В КО связывались ионы Ca^{2+} и др., а также адсорбировались красящие в-ва: в АО связывались анионы SO_4^{2-}, Cl^- и др. и задерживались колл. загрязнения. Выход 100%-ной I в час при скорости протекания 1,33 *см/мин* и 1 $м^2$ поперечного сечения колонки 61 *кг*, при высоте колонки для КО 0,82 *м* и для АО 0,58 *м*. Опыты, проведенные по очистке I в смеси с HCl электролитным методом, показали принципиальную возможность разделения этих к-т, но метод требует доработки. Описаны способы регенерации КО и АО.
А. Титов

9Н284. **Подготовка воды, применяемой для варки пива.** Janikowski Stefan. O korekcie wody produkcyjnej w warzelni. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 11—12 (польск.).—Приведены результаты работы на Тышских пивоваренных з-дах по улучшению качества пива. Приведен хим. состав применяемой воды. Указано, что лучшие результаты получали при добавлении 4 *кг* 100%-ной молочной к-ты на 140 *гл* воды для 5400 *кг* солода.
Т. Будкевич

9Н285. **Влияние взаимодействия солей жесткости воды с фосфатами солода на процесс.** Waller H., Krauß G. Die brautechnische Bedeutung der Reaktionen der Wassersalze mit den Phosphaten des Malzes. «Brauwissenschaft», 1960, 13, № 6, 171—177 (нем.; рез. англ.).—К обессоленной понитами воде прибавляли исследуемые соли в чистом виде (хлориды, сульфаты и карбонаты Ca и Mg). Бикарбонаты добавляли в виде карбонатов солей с введением в р-р CO_2. Проведено 30 опытных варок в производственных условиях в объеме 5,5 *гл* идущего на брожение сусла. Установлено: кол-во выпавших карбонатов в зависимости от конц-ии фосфатов (Ф) может достигать 70%, Ca и Mg ведут себя одинаково. Некарбонаты Ca при жесткости 10—60° нем. осаждаются в виде Ф на 28%, некарбонаты Mg — на 14% при 20° нем. При pH 5,67—7,07 буферность сусла пропорциональна конц-ии неорганич. Ф. При pH 4,27—5,67 буферность повышается сильно при добавлении больших конц-ий $CaCl_2$, так как при этом снижается pH затора и повышается образование буферных в-в (напр., белка). При указанном pH малые конц-ии $CaCl_2$ не влияют на буферность затора. С увеличением остаточной щелочности повышается pH; влияние карбонатов проявляется больше, чем некарбонатов. Соотношение влияния нейтр. солей Ca и Mg было 1 : 2. Карбонатная жесткость воды увеличивает цветность пива. Содержание общего N повышается с падением остаточной щелочности. На процентное содержание азотистых фракций по Лундину соли воды не оказывают влияния. Содержание горьких в-в в готовом сусле увеличивается с остаточной щелочностью; увеличиваются и потери их при брожении. Поэтому пиво из карбонатной воды содержит меньше горьких в-в, чем из некарбонатной. На пеностойкость соли воды влияния не оказывают. Колл. стойкость пива при жесткости до 20° нем. в присутствии некарбонатов улучшается. Пиво из менее жесткой воды оказалось мало стойким.
Р. Залманзон

9Н286. **Современные способы замочки ячменя.** Macey Alan. Recent advances in malting with special reference to steeping. «Brewers Digest», 1960, 35, № 10, 49—53, 70 (англ.).—Приведен обзор и критич. оценка современных способов замочки ячменя перед соложением — различные системы аэрации зерна, метод повторного замачивания, применяемые различные хим. добавки к воде (известь, H_2O_2, KBr, кумарин, формальдегид и др.). Рассмотрено влияние добавки в воду (при замачивании) гибберелловой к-ты (I) отдельно или в сочетании с KBr. Наиболее обещающими автор считает способы повторного замачивания и применение I (лучше в смеси с KBr); 2-й из этих способов потребует лишь незначительных изменений в существующем оборудовании солодовен; необходимо испытание в широком масштабе обоих методов с про-

веденнем полного цикла пивоварения. Библ. 15 назв. С. Светов

9Н287. **Влияние перманганата калия на процесс солодования ячменя с высоким содержанием белка.** Słowiński Z., Władzińska R. Wpływ nadmanganianu potasu na przebieg słodowania jęczmienia wysokobiałkowego. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 15—17 (польск.).—Для исследования брали по 5 *кг* ячменя с высоким содержанием белка и низкими способностью и энергией прорастания. Прорастание проводили при добавлении $KMnO_4$ (12 *мг/л*): в 1-ю пробу — в начале замачивания, во 2-ю — в конце замачивания. Мочку проводили в водопроводной воде. Добавление $KMnO_4$ повышало энергию прорастания ячменя с высоким содержанием белка; ячмень (в присутствии $KMnO_4$) прорастал более равномерно по сравнению с контрольной пробой. Получаемый при этом солод был хорошо разрыхлен и обладал повышенной диастатич. силой. Т. Будкевич

9Н288. **Протеолиз при соложении ячменя.** Rainbow C. Proteolysis in malting. «Brewers Digest», 1960, 35, № 9, 60—62, 65 (англ.).—Краткая обзорная статья. Библ. 34 назв. А. Нечаева

9Н289. **Изучение соложения каффрского сорго и приготовления пива из него. VII. Изменения углеводов каффрского сорго при соложении.** Holdt M. M. von, Brand J. C. Kaffircorn malting and brewing studies. VII. Changes in the carbohydrates of kaffircorn during malting. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, 11, № 8, 467—471 (англ.).—Исследованы сахара и крахмал в каффрском сорго и их изменения при соложении. Содержание крахмала уменьшалось на 43% с 17,7 до 10,1 *г* на 1000 зерен против 20% при соложении ячменя, что объясняется повышенной т-рой и интенсивным ростом. В непроросшем зерне идентифицированы сахароза (I), глюкоза (II), фруктоза (III), в солоде также мальтоза (IV) и низшие мальтоолигосахариды; I, как и в ячмене, являлась преобладающей. При соложении каффрского сорго повышалось содержание III и I до 5-го дня ращения, после чего оставалось без изменений; IV, изомальтоза и следы мальтоолигосахаридов обнаруживались с первого дня ращения, и их кол-во увеличивалось в течение всего 7-дневного периода так же, как и II. Высушивание солода при 50° вело к снижению IV и мальтоолигосахаридов на 50%, несколько меньшему снижению III, значительному увеличению I, а II оставалась, примерно, на прежнем уровне. Часть VI см. РЖХим, 1961, 8Н287. В. П.

9Н290. **Использование горьких веществ хмеля при применении его экстрактов.** Kolbach P., Thomas F. Die Ausnutzung der Bitterstoffe bei der Verwendung von Hopfenextrakt. «Monatsschr. Brauerei», 1960, 13, № 8, 105—112 (нем.).—В лабор. масштабе хмель (15 *г*) экстрагировали этиловым спиртом или эфиром (150 *мл*). При хранении алкогольных экстрактов (Э) при 3° содержание α- и β-кислот (по Клопперу) не изменилось в течение 30 дней; при комнатной т-ре содержание горьких в-в в Э уменьшилось почти вдвое. Опыты охмеления сусла Э показали значительную экономию: при применении свежего хмеля она равнялась 13%; при старом хмеле с содержанием 27% твердых смол наблюдалось уменьшение ее до 9%. Соотношение между общим содержанием горьких в-в в пиве и содержанием горьких в-в, определяемых по Клопперу в первом случае, составляло 1,6, во втором — 2,2. Это указывает на возможность по изменению состава горьких в-в судить о степени свежести хмеля. При длительности охмеления 5, 15, 45 или 90 мин. экономия уменьшалась с 46 до 31, 17 и 13%. При этом соотношение общего кол-ва горьких в-в по Кольбаху и Шильфарту к кол-ву горьких в-в по Клопперу уменьшалось с 2,2 до 1,6. Р. Залманзон

9Н291. **Влияние компонентов хмелевых масел на вкус и аромат пива.** Harold F. V., Hildebrand R. P., Morieson A. S., Murray P. J. Influence of hop oil constituents on the flavour and aroma of beer. «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 5, 395—398 (англ.).—Хмелевые масла (ХМ) и продукты их превращения после их экстрагирования и фракционирования дистилляцией при разных условиях исследованы газовой хроматографией (Х) с аргоном в качестве несущего газа; с учетом потерь сесквитерпенов (СТ) при дистилляции общее кол-во их в пиве найдено в пределах 0,75—1,0 ч/млн., а мирцена ~0,5 ч/млн. При исследовании «зеленого» и готового пива (по 200 *л*) получены кривые, показывающие присутствие СТ: кариофиллена, гумилена, изокариофиллена и «фарнесина» и связанных с ними — мирцена, метилнонил-кетона и других неидентифицированных компонентов ХМ. Проведено опытное охмеление пива при максим. конц-ии СТ; выявлено явление самоокисления, снижающее содержание СТ на 50% и указывающее на превращения ХМ в процессе пивоварения; подтверждено влияние ХМ на вкус пива. А. Нечаева

9Н292. **Влияние белковых фракций пива на его стабильность.** Scallet B. L., Stansbrey J. J., Small F. W., Jr, Gibbs P. F. Some effects of beer protein fractions on beer stability, «Wallerstein Labs Communs», 1960, 23, № 80, 26—37 (англ.; рез. франц., исп., нем.).—Из пива одной партии заводского произ-ва были выделены белковые в-ва (БВ) и после фракционирования отдельные фракции БВ вносили в пиво другой партии. Затем наблюдали влияние внесенных БВ на образование в пиве мути при различных условиях — при выдержке, нагревании, воздействии воздуха и света, взбалтывании, присутствии следов металлов. При указанных условиях большая часть фракций увеличивала помутнение, некоторые фракции уменьшали, и некоторые не оказывали влияния. Одна спирторастворимая фракция БВ оказывала наиболее сильное влияние и при всех указанных выше факторах вызывала образование мути; эта фракция, по-видимому, одна ответственная за чувствительность пива к Cu. Другая, водорастворимая фракция, при большей части указанных факторов, уменьшала образование помутнения. Остальные водорастворимые фракции и одна спирторастворимая фракция по своему действию занимали промежуточное положение. Ю. Ч.

9Н293. **Горячий розлив пива.** Sonntag Max. Le soutirage à chaud des bières. «Inds aliment. et agric.», 1960, 77, № 3, 181—190 (франц.).—Доклад на конференции по пиву при Ассоциации инженеров с. х. и пищевой пром-сти 22 апреля 1959 г. в Лилле (Франция). Дан краткий обзор усовершенствований процесса розлива пива и разливных аппаратов за последние 50 лет. В. Платонова

9Н294. **Горячий розлив пива.** Prud'homme M. Heissabfüllung des Bieres. «Schweiz. Brauer.-Rundschau», 1960, 71, № 8, 131 (нем.).—При горячем розливе пива (П) рекомендуется поддерживать в системе постоянное давление, слегка превышающее давление насыщения П CO_2, напр. для П при т-ре 65° 7,5—8 *атм*. Т-ра поступающих под налив бутылок не должна быть ниже т-ры П более чем на 15°. При обследовании работы 12 крупных пивзаводов отмечены хорошие результаты по улучшению биологич. стойкости и вкусовых качеств П. Бой бутылок емк. 0,33 *л* не превышал 0,54% против 0,63% при обычной пастеризации; для бутылок 0,5 *л* процент боя бутылок был соответственно 1,2% вместо 1,6%. П. Буковский

9Н295. **Розлив пива в металлические банки в Англии.** Felmingham J. D. Development of beer canning in Britain. «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 3, 218—225 (англ.).—Рассмотрены вопросы, связанные с конструкцией и произ-вом банок, применяемых для розлива пива. Конструктивные усовершенствования банок обеспечивают их прочность и герметичность при давл.

2,1—2,4 *кг/см²* при кратковременной пастеризации при 60°. Особое внимание обращают на непрерывность лакового покрытия; корпус банки до формования покрывают лаками из растительных масел и смол; после формования швы покрывают двойным слоем лака из виниловых смол. Пиво, реализуемое в банках, пастеризуют в укупоренном виде и охлаждают до ~29°.
С. Светов

9Н296. **Быстрый метод определения содержания мякинных оболочек ячменя и овса.** Whitmore E. T. Rapid method for determination of the husk content of barley and oats. «J. Inst. Brew.», 1960, **66**, № 5, 407—408 (англ.).—Взвешенные образцы зерен с известной влажностью в течение ~3 мин. кипятят в щел. р-ре гипохлорита Na (~10% активного хлора). Всплывшие оболочки отделяют от зерна. Зерно промывают, рассыпают на фильтровальной бумаге, высушивают при 20°, взвешивают и определяют влажность зерна; содержание оболочек определяют по разности. В сравнении с другими рекомендуемый метод для ячменя дает, повидимому, более точные результаты. С. Светов

9Н297. **Определение постоянной стекловидности пивоваренного ячменя.** Derkowski A., Papowicz J., Sampławska M. O oznaczaniu szklistości stałej jęczmienia browarnego. «Przem. fermentacyjny», 1960, **4**, № 4, 140 (польск.).—Кюветы емк. 300 *мл* наполняют замоченным зерном до $^1/_3$ объема кюветы и ставят в термостат при 37—39° на 18—22 час. Затем определение ведут по методике PN-53/R-74008. Т. Будкевич

9Н298. **Химический и физический контроль дезагрегации.** Barthel Ch. Contrôle physique et contrôle chimique de la désagrégation. «Brasserie», 1960, **15**, № 167, 225—229 (франц.).—Обзорная статья. Дана оценка наиболее распространенных способов определения степени дезагрегации (Д) солода: результатов определения твердости зерен солода на склерометре; определения разности в экстракте грубого и тонкого помола; соотношения растворимого и общего азота (индекс Кольбаха); определения индекса Гартонга и некоторых других определений (вязкости, азотистых фракций по Лундину и др.). В. П.

9Н299. **Исследование процессов варки хмеля при помощи радиоактивного индикатора.** Schiller Pavel. Stúdium chmeľovarských procesov pomocou rádioaktívneho indikátora. «Chem. zvesti», 1960, **14**, № 7, 517—520 (словац.; рез. русск., нем.).—Описана методика и результаты исследований вопроса об образовании Са-соли α- и β-горьких к-т при варке с хмелем с применением радиоактивного изотопа Ca^{45}. Параллельно колич. содержание горьких к-т определялось стандартным и методами экстракции и диализа, модификация которых описана. Выявлено, что при варке с хмелем не происходит образования Са-солей горьких к-т хмеля и их производных. Автор считает более правильной гипотезу о том, что растворимость горьких в-в хмеля при варке прежде всего зависит от величины pH среды. Н. Баканов

9Н300. **Об обнаружении протеолитической обработки пива.** Diedering P. Beitrag zum Nachweis einer proteolytischen Behandlung von Bier. «Monatsschr. Brauerei», 1960, **13**, № 9, 127—129 (нем.).—Рассмотрены методы контроля пива для доказательства того, подвергалось ли оно (с целью повышения стойкости) запрещенной протеолитич. обработке папаином (или ферментами того же типа). При незапрещенной обработке пива солодовой вытяжкой во время пастеризации ферменты солода инактивируются. В противоположность этому папаин устойчив к высокой т-ре. При пастеризации пива он не теряет протеолитич. свойств и может быть обнаружен. Р. Залманзон

9Н301. **Применение метода De Clerck при исследовании количеств воздуха, попадающего в пиво при его розливе.** Brudzyński A. Eine neue Anwendung der De Clerckschen Luftbestimmungsmethode im Flaschenbier zur Dosenbieruntersuchung und einige Ergebnisse von Luftmessungen im Laufe der Bierherstellung. «Brauwelt», 1960, **100**, № 78, 1593—1599 (нем.).—Газовую смесь, состоящую из CO_2 и воздуха (В), вводят в калиброванную бюретку с 20%-ным р-ром KOH; после поглощения CO_2 щелочью кол-во В отсчитывают по шкале бюретки. Метод был применен для исследования кол-ва В в газовом пространстве бутылки или банки, а также в газовом пространстве разливочной машины лагерного танка, бочек и т. д. Одновременно исследовали и В, растворенный в пиве. Установлено, что при недостаточном вспенивании пива в бутылке во время розлива в ней остается В во много (~10 раз) больше, чем при хорошем вспенивании. При горячем розливе в газовом пространстве остается В вдвое меньше, чем при теплом розливе. При хранении пива алюминиевые покрышки пропускают В, тогда как кронен-пробки не пропускают. Кол-во В в банках не превышает таковое в бутылках, несмотря на то, что способ розлива и закупорки дает большую возможность его попадания. Р. Залманзон

9Н302. **Исследование присутствия бактерий из группы *Coli* в пиве.** Januszewicz I., Górzyńska J. Przyczynek do badan nad przeżywalnoscią bakterii z grupy pałeczki okrężnicy w piwie. «Przem. spożywczy», 1960, **14**, № 5, 57—61 (польск.).—В пиве нижнего брожения при pH ~4,4 бактерии (Б) почти не размножаются, но могут оставаться в течение продолжительного времени живыми. На торможение развития в этом случае влияет кол-во спирта в пиве и конц-ия водородных ионов. В пиве верхнего брожения с малой конц-ией спирта эти Б могут развиваться и придавать пиву неприятный вкус. При снижении pH с 5,6 до 4,5 и увеличении содержания спирта в пиве до 2,3 об.% Б погибают более быстро. Указано на необходимость использования чистой культуры дрожжей, обеспечивающей глубокое выбраживание и получение пива хорошего качества и с хорошим выходом. Т. Будкевич

9Н303. **Изменение свойств *Acetomonas capsulata*.** Shimwell J. L. Changes in the properties of Acetomonas capsulata. «J. Inst. Brew.», 1960, **66**, № 3, 241—242 (англ.).—При исследовании пятидесяти штаммов *Acetomonas*, в том числе и штамма *Acetomonas capsulata*, выделенного в 1936 г. из ослизненного пива, установлено, что культуральные признаки вида *A. capsulata* изменяются в зависимости от состава среды: ослизнения крахмала не происходит при внесении в среду дрожжевого экстракта; добавление этанола к той же среде способствует образованию слизи. *A. capsulata*, так же как и другие виды бактерий этого рода, образуют красно-коричневый пигмент на средах, содержащих дрожжевой экстракт, углекислый кальций и глюкозу или фруктозу; в присутствии мальтозы или сахарозы пигмента не образуется. По современной классификации все бактерии этого рода именуются *Acetomonas oxydans* Henneberg и представлены видами *A. capsulata, A. melanogena, A. suboxydans*.
Е. Плевако

9Н304. **Сравнение антоциановых пигментов красных сортов винограда *Vinifera*.** Albach Roger F., Kepner Richard E., Webb A. Dinsmoor. Comparison of anthocyan pigments of red vinifera grapes. II. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1959, **10**, № 4, 164—172 (англ.).—Для исследования состава пигментов сортов винограда *V. vinifera* кожицу ягод после высушивания в атмосфере N_2 в вакууме и растирания с песком обрабатывали 2%-ным р-ром HCl в метаноле и центрифугировали. Полученный экстракт наносили на бумагу для хроматографирования (р-ритель — органич. слой смеси *н*-бутиловый спирт : лед. CH_3COOH : вода 4 : 1 : 5). Исследовано 125 сортов винограда, в которых обнаружено 1—7 пятен пигментов. Относительное содержание пигментов определялось фотометрически. Показано, что состав красящих в-в

сильно зависит от сорта винограда. Сообщение I см. Am. J. Enol., 1958, 9, № 3, 105. И. Скурихин

9Н305. Динамика красящих и дубильных веществ при созревании винограда сортов Гымза и Зарчин. Цаков Димитър. Динамика на багрилните и дъбилни вещества при зреене на гроздето от сортовете гъмза и зарчин. «Лозарство и винарство», 1960, 9, № 3, 27—31 (болг.).—Исследование динамики накопления красящих и дубильных в-в при созревании винограда параллельно с изменением сахара и кислотности позволяет уточнить время сбора красных сортов винограда. Кол-во дубильных в-в (водо- и щелоче-растворимых), наибольшее в период физиологич. зрелости, затем падает. Красящие в-ва образуются в кожице при созревании и их кол-ва увеличиваются до технологич. зрелости для произ-ва столовых вин; они представлены только энидином. Глюкозид энин образуется в период спиртового брожения и в вине присутствуют и энидин и энин. Практич. вывод из данной работы заключается в том, чтобы сбор винограда сортов Гымза и Зарчин для произ-ва столовых красных вин производить при 20—22% сахара и наибольшем содержании красящих в-в. Время контакта вина с мезгой для сорта Гымза должно быть больше, так как содержание дубильных и красящих в-в в нем меньше, чем в сорте Зарчин. Г. Валуйко

9Н306. Современные методы получения, обработки, стабилизации и хранения вин. Slave T. Metode moderne privind obținerea, condiționarea, stabilizarea și depozitarea vinurilor. I. «Ind. aliment. Prod. veget.», 1960, 11, № 7, 221—224 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Обзор. Описан ряд новых методов, применяемых за рубежом, в произ-ве и обработке вин. А. Исадченко

9Н307. Об обработке вин углекислым кальцием. Michod J., Fell G. Quand et comment faut-il traiter nos vins au carbonate de ctaux? «Rev. romande agric., vitic. et arboric.», 1960, 16, № 9, 77—78 (франц.).—Для обеспечения успешного хода яблочно-молочного брожения рекомендуется производить частичное хим. кислотопонижение введением $CaCO_3$ (I) в сусло до спиртового брожения. Для определения необходимого кол-ва подсчитывают титруемую кислотность сусла за последние 10 лет. Избыток кислотности снимают добавлением I из расчета, что 100 *г* I на 1 *гл* сусла нейтрализуют 1,5‰ кислотности. Г. Валуйко

9Н308. Об образовании экстракта, глицерина и бутиленгликоля при изготовлении вин. Prillinger Franz. Über die Bildung von Extrakt, Glyzerin und Butylenglykol bei der Weinbereitung. «Mitt. Klosterneuburg», 1959, A9, № 2, 114—120 (нем.).—Исследовано влияние подсахаривания сусел сахаром на состав вина. Подсахаривание сказывается на величине экстракта, на каждый об.% алкоголя экстракт увеличивается от 0,16 до 1,2 *г/л*, что связано с повышенным образованием глицерина (I) и 2,3-бутиленгликоля (II). Исследования показали, что содержание в винах II колеблется в пределах 300%, содержание I до 50% (от среднего их кол-ва) и что чем выше сахаристость сусла, тем выше содержание глицерина в вине. Однако содержание I в сильной степени зависит от степени зрелости винограда и условий брожения. Для содержания II решающими являются не только условия спиртового брожения, но и условия, в которых происходит дальнейшее формирование вина. Полученные данные не согласуются с предложенной Ребелейном ф-лой, предполагающей константность содержания в вине I и II. Е. Датунашвили

9Н309. Применение метавинной кислоты для предотвращения осаждения винного камня в винах. Манев Стамат. Използуване на метавинената киселина за предотвратяване утаяването на винения камък във виното. «Лозарство и винарство», 1960, 9, № 4, 47—52 (болг.).—Обработанные метавинной к-той (I) в дозах 75 и 150 *г/л* вина и контрольные выдерживались при 0, —4 и 25°. При 0° в контроле кристаллы винного камня начали появляться на 10-й день, а в обработанных I винах они не наблюдались и через 65 дней. При всех испытанных т-рах I оказывала хорошее стабилизирующее действие. Разницы в стабилизирующем действии доз 75 и 150 *г/л* не отмечено. Г. Валуйко

9Н310. Стабилизация вин против белковых помутнений нагреванием. Müller Adolf. Die Eiweißstabilisierung der Weine durch Anwendung von Wärme. «Dtsch. Wein-Ztg», 1960, 96, № 28, 611—612 (нем.).—Испытан способ нагрева вин в пластинчатом пастеризаторе с 20 пластинами. Аппарат нагревал 1200 *л* вина за 35 сек. до 40—45°. Нагревателем служил котел низкого давления, нагрев водой при т-ре 60—70°. Для обработки взято вино 1959 г. с содержанием остаточного сахара 20 *г/л*. Из испытанных вариантов нагревание вин без последующего немедленного охлаждения оказалось наилучшим. Вино, обработанное таким способом, было стабильным и не приобрело неприятных тонов ни во вкусе, ни в букете. Е. Датунашвили

9Н311. Исследование влияния тепловой обработки на марочные вина. Кан Сэнкити, Муто Хироси. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 9, 663—665 ((японск.).—Исследовано увеличение стабильности марочных вин с содержанием спирта 13—15% под действием тепловой обработки при т-ре 40—58°. Стабильность вин увеличивается при добавлении салициловой к-ты и сорбината К. Ю. Ж.

9Н312. Стабилизация сладких вин физическими, химическими и биологическими методами. Национальные доклады.—Stabilisation des vins doux par tous procédés physiques, chimiques et biologiques. Rapports nationaux. «Bull. O. I. V», 1960, 33, № 356, 41—55 (франц.).—Национальные доклады на IX Конгрессе вина и винограда в Алжире в 1959 г. по вопросу стабилизации сладких вин различными способами. Во Франции методами стабилазиции являются: фильтрация и стерильный розлив; применение антибиотика микостатина в лабор. условиях для стабилизации, внесение 200 *мг/л* сорбиновой к-ты при 30—40 *мг/л* SO_2. В Алжире — остановка брожения охлаждением, после первой переливки обработка холодом при —4° 8 дней, затем оклейка и фильтрация; применение аскорбиновой и сорбиновой к-т вместо SO_2; применеяется также пастеризация в бутылках при 43—45°. Г. Валуйко

9Н313. Установка для непрерывного спиртования бродящего сусла. Чхетиани А. И. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 8, 43—44

9Н314. Ведение процесса ремюажа при производстве игристых вин. Șeptilici G., Jurubiță J. Conducerea procesului de remuage în tehnologia producerii vinurilor spumoase. «Grădina, via și livada», 1960, 9, № 9, 31—35 (рум.).—При ремюаже (Р) в первые 15—20 дней бутылку с шампанским поворачивают на $^1/_8$ часть окружности каждый день, затем на $^1/_4$, а в конце Р на $^1/_6$. Можно ускорить Р, если в каждый из первых 3 дней поворачивать бутылку на $^1/_8$, а в последующие дни — 2 раза в день по $^1/_8$ диаметра бутылки. Исследована зависимость скорости Р от ритма вращения и от применяемых рас дрожжей. Установлено, что процесс Р проходит нормально за 3 недели при поворачивании в ускоренном темпе и за 4 недели — в обычном темпе; прозрачность шампанского становится кристальной, маски исчезают, осадок полностью переходит на пробку, и делается плотным, с ровной поверхностью. Г. Валуйко

9Н315. Пентозы как показатели при диагностике фальсификации вин. Gentilini Luigi. Sui pentosi come oggetto di diagnosi in certe frodi enologiche di volume. «Riv. viticolt. e eol.», 1960, 13, № 8, 274—280 (итал.).—В белых венецианских винах содержание

пентоз колебалось от 0,22 до 0,79 *г/л*, тогда как в красных от 0,40 до 1,30 *г/л*. Венецианские вина, содержащие пентоз >2 *г/л*, должны рассматриваться как фальсифицированные фруктовыми или другими, невиноградными винами. И. Скурихин

9Н316. **Аналитическая химия вина. Сообщение IX. Амперометрическое определение очень малых количеств таллия в вине.** Eschnauer H., Neeb R. Beiträge zur analytischen Chemie des Weines. IX. Mitt. Voltammetrische Bestimmung geringster Thallium-Gehalte im Wein. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch.», 1960, **112**, № 4, 275—280 (нем.).—В 50—100 *мл* вина разрушают органич. в-во конц. H_2SO_4 + + H_2O_2 при нагревании до обесцвечивания и выпаривают H_2SO_4. После прибавления 20—30 *мл* 1 н. HBr и Br_2 до желтого окрашивания многократно экстрагируют р-р эфиром. Эфирный р-р выпаривают в кварцевом стаканчике. Если присутствуют остатки органич. в-в, их разрушают 1—2 каплями $H_2SO_4 + H_2O_2$. Р-р переносят в мерную колбочку при нейтр-ции NaOH. 1 *мл* р-ра электролизуют 30 мин. при 1,3 *в*. По окончании электролиза включением источника напряжения снижают напряжение до 0 и регистрируют зеркальным гальванометром. Содержание Tl находят по калибровочной кривой. Найденные данным способом содержания Tl в исследованных винах лежали между 0,056—0,684 γ/*л*. Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 24, 98496. Ю. Чельцова

9Н317. **Надежный контроль высоты заполнения бутылок.** Ziemba John V. Surer fill-height control. «Food Engng», 1960, **32**, № 9, 99—100 (англ.).—Описана фотоэлектрич. установка для контроля полноты наполнения бутылок, позволяющая контролировать до 400 бутылок в минуту. И. Скурихин

9Н318. **Поточные линии ускоренной переработки винограда и обработки ординарных вин.** Буйко М. А. Линииле ын ланц пентру прелукраря акчелератэ а стругурилор ши препараря винурилор ординаре. «Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей», 1960, № 6, 38—42 (молд.); «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1960, № 6, 37—40 (русск.)

9Н319. **Поточная линия на винзаводе совхоза «Винрассадник».** Причко В. Я. Линия лукрэрилор ын ланц ла фабрика де вин дин совхозул «Винрассадник». «Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей», 1960, № 6, 33—36 (молд.); «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1960, № 6, 32—35 (русск.)

9Н320. **Опыты по изучению смачиваемости различных сортов пробок.** Spormann Walter. Einweichversuche mit verschiedenen Korksorten. «Weinberg und Keller», 1960, **7**, № 6, 207—212 (нем.).—Для выяснения, как происходит процесс поглощения воды различными сортами пробок и как влияют длительность и методы смачивания и сжатия пробок в укупорочной машине, проведены сравнительные испытания с пробками низкого качества, не подвергавшимися никакой обработке, и пробками, обработанными 3 методами: 1) парафинированными; 2) пропитанными (проклеенными) под вакуумом и 3) обеспыленными под вакуумом и слегка парафинированными. Опыты показали совершенно одинаковое поглощение воды пробками независимо от метода их обработки и их смачивания. Во всех случаях поглощение воды быстро и сильно повышается после укупорки в основном заканчивается через 2 часа и полностью прекращается через 4 часа. Т. Лунина

9Н321. **Решение санитарных проблем в виноделии.** Davison Almond D. Solutions of sanitary problems as now practiced or contemplated by wineries. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1960, **11**, № 2, 85—87 (англ.).—Изложены известные санитарные правила в произ-ве виноградного вина в отношении устройства и чистоты помещения и оборудования, сохранения продукта от загрязнения и удаления отбросов. Е. Дианова

9Н322. **О применении сорбиновой кислоты и ее действие на сидр.** Barret A. Remarques sur l'emploi de l'acide sorbique, son action sur le cidre. «Ann. falsific. et expert. chim.», 1960, **53**, № 619-620, 374—37 (франц.).—Исследовано ингибирующее действие сорбиновой к-ты (I) на различные расы дрожжей при приготовлении сидра. Из испытанных рас *Kloeker apiculata, Sacch. carlsbergensis, Sacch. rosei, Sacch. species* и *Sacch. uvarum* последние две обладают максим. сопротивляемостью к I. Поэтому ингибирующая доза для дрожжей в сидре повышается до 300 *мг/л*. Но применением I проблема стабилазиции сидра не решается, так как I не действует на бактерии. Изменение кислотности в пределах pH от 2,95 до 4,2 практически не влияет на стабилизирующее действие I. Г. Валуйко

9Н323. **Несколько замечаний о возможности производства сидра в местных условиях. К статьям Новицкого: «Сидр — предварительные сведения» и «Характеристика заграничных сортов сидра».** Wnękowa Zofia. Kilka uwag na temat możliwości produkcji cydru w warunkach krajowych. Do artykułu Z. Nowickiego: «Cydr — wiadomości wstępne» i «Charakterystyka produkcji cydrów zagranicznych». «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 4, 150—151 (польск.).—В дополнение к статьям Новицкого (см. РЖХим, 1960, № 12, 49716 и № 18, 75143) указаны направления, в которых ведет исследования Ин-т мелкого произ-ва и ремесел, в течение двух лет разрабатывающий технич. условия и технологию получения сидра. Приведены характеристики французских сидров. Указаны результаты анализов местных видов сырья (яблок по сортам, ягод и других плодов), по определению влажности, сахаристости, содержания к-т и дубильных веществ.

Т. Будкевич

9Н324. **Простой способ определения понижения кислотности в напитках.** Jurkiewiczowa Janina. Prosty sposób obliczania ubytku kwasowości w napojach. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 3 (польск.).—Изменение жесткости воды, применяемой для приготовления напитков, затрудняет определение кол-в лимонной или других к-т, добавляемых к напиткам, в соответствии со стандартами на эти напитки. На основании лабор. опытов предложены 3 методики определения жесткости воды и указаны расчеты расхода лимонной к-ты для получения напитка с точно заданным ее количеством. Т. Будкевич

9Н325. **Обогащение безалкогольных напитков витамином С. II. Обогащение витамином С напитка «Рамунэ», содержащего углекислоту.** Niwa Soichi, Katayama Nobu, Matsubara Shizuya, Tanaka Haruo. «Витамин, Vitamins», 1960, **20**, № 3, 497—50 (японск.; рез. англ.).—При добавлении аскорбиновой к-ты (I) к содержащим углекислоту безалкогольным напиткам наблюдалось разрушение I, происходящее при участии ионов Cl^-. Найдено, что добавление небольшого кол-ва полифосфорной к-ты (0,16%) предотвращает разрушение I при хранении напитка при 20° и при содержании в нем Cl до 0,3 *мг/л*. Сообщение I см. РЖХимБх, 1960, № 14, 20522. В. Девятнин

9Н326. **Приготовление и контроль освежающих безалкогольных напитков.** Szilas Elémer, Mlle Berndorfer Alfred, Mme. Préparation et contrôle des boissons rafraîchissantes non-alcoolisées. «Ind. aliment. et agric.», 1960, **77**, № 5, 373—380 (франц.).—Приведены рецептуры и результаты хим. анализа освежающих безалкогольных напитков, приготовленных из соков кислой капусты, моркови, черной смородины, яблок, вишни и томатов. Отмечено, что существует обратная зависимость между освежающей способностью таких напитков и повышением их pH. Высказано мнение, что названные выше напитки, богатые витаминами, минер. и вкусовыми в-вами, засл

живают широкого распространения и снабжения ими рабочих горячих цехов, с.-х. рабочих и что эти напитки могут играть специфич. роль в борьбе с алкоголизмом. Т. Лунина

9Н327. **Производство освежающих фруктовых напитков.** Спиров Николай. Производство на разхладителни плодови напитки. «Лозарство и винарство», 1960, 9, № 3, 42—44 (болг.).—Описана технология приготовления фруктовых напитков (Н) в Болгарии. Материалами для изготовления Н служат цитрусовые настойки спиртуозностью 45 об.% и плодовые соки (вишня, малина, яблоки и др.), спиртованные до 18—20 об.%. Состав купажного сиропа: 5 *л* настойки или 120 *л* спиртованного сока на 1000 *л* купажа, куда добавляют фильтрованный охлажд. сахарный сироп и лимонную к-ту. Газированную воду, насыщенную CO_2 при 4°, разливают в бутылки, куда дозируют определенные кол-ва купажного сиропа. Хранят Н при 12°, гарантийный срок стабильности 6 суток. Г. Валуйко

9Н328. **Промышленная переработка винограда. II. Производство красных вин.** Prehoda József. Üzemi szőlőfeldolgozás. II. Vörösbor-készítés. Budapest, Mezőgazd. kiadó, 1960, 264 l., ill., 21 Ft. (венг.).—Часть I см. РЖХим, 1959, № 7, 25360. Г. Д.

9Н329. **Способ сбраживания крахмалистых и сахаристых продуктов на спирт.** Гуляев С. П. Авт. св. СССР 128828, 1.06.60.—В отличие от способа по авт. св. 112341 (РЖХим, 1959, № 12, 43960), по которому для уменьшения образования глицерина в бражку вводят ацетальдегид в виде составной части эфироальдегидной фракции (ЭАФ), по данному способу предварительно обогащают ЭАФ уксусным альдегидом, после чего вводят ЭАФ на всем протяжении процесса брожения в соответствии с кол-вами сбраживаемого сахара. Ю. Чельцова

9Н330. **Производство искусственного сакэ.** Тада Ясуцугу. Японск. пат. 8399, 17.09.59.—В среде, содержащей (в %): глюкозы 5; NH_4Cl 0,1; KH_2PO_4 0,05; Na_2HPO_4 0,05; $MgSO_4$ 0.05 и $CaCO_3$ 1, выращивают культуру *Pseudomonas* spp. (3 суток). Прибавляют спирт до конц-ии 14%, молочную к-ту, CH_3COOH, янтарную к-ту, сахара и декстрины. Р-р выдерживают 5 дней при 35° с 2% осадочных винных дрожжей, 1% рисового солода и 1% мочевины и затем 15 дней при 10°, после чего фильтруют. Ю. Ч.

9Н331. **Способ получения бутилового спирта сбраживанием углеводов бактериями *Cl. buturicum*.** Нахманович Б. М., Френкель Г. М., Яровенко В. Л., Щеблыкин Н. П., Липшиц В. В., Малинкин С. Г., Тарчоков М. М., Сенкевич В. В., Щеблыкина Н. А., Карпенко М. К., Колчинская И. Д. Авт. св. СССР 129603, 1.07.60.—Для повышения выхода бутилового спирта предложено применение разновидности бактерий *Cl. buturicum* Prazmowscy. К пентозным и гексозным гидролизатам растительных отходов прибавляют мелассу, вводят $(NH_4)_2SO_4$ и суперфосфат. Инвертируют сахарозу при 95° 30 мин., нейтрализуют среду известковым молоком до pH 6—6,5. Стерилизуют при 110—112° 15—20 мин., охлаждают и сбраживают при 35—36° и pH 6,5 культурой *Cl. buturicum* Prazmowscy. Ю. Чельцова

9Н332. **Получение метил-2-кетоглюконата.** Hathaway Robert J. Method of preparing methyl 2-ketogluconate. [Miles Labs, Inc.]. Пат. США 2918492, 22.12.59.—На сырой 2-кетоглюконат Са (I), полученный брожением, действуют сильной к-той, образующей с Са нерастворимый осадок. Р-р свободной 2-кетоглюконовой к-ты отделяют от осадка, концентрируют, этерифицируют CH_3OH (II) в присутствии к-ты как катализатора и отделяют получающийся метил-2-кетоглюконат Са (III). Процесс ведут периодически с повторным использованием маточного р-ра (МР) из предыдущей закладки для смешения с ингредиентами последующей операции. В качестве сильных к-т могут применяться к-ты: серная, щавелевая, трихлоруксусная, толуолсульфокислота или сильные катионообменные смолы. Примеры. 1. Растворяют 400 *г* тригидрата I эквивалентным (по весу) кол-вом воды и обрабатывают (30 мин.) теоретич. кол-вом конц. H_2SO_4 при помешивании, перемешивают еще 1 час при 30—35°, фильтруют, осадок $CaSO_4$ промывают горячей водой. Фильтрат вместе с промывной водой концентрируют в вакууме при 40—50° и давл. ~15 *мм* рт. ст. до консистенции вязкого сиропа, содержащего ~15% воды. К сиропу добавляют 600 *мл* II и 4 *мл* конц. H_2SO_4, р-р нагревают при взбалтывании с обратным холодильником 4,5 часа. Смесь охлаждают до 15°, осадок III отфильтровывают, промывают 200 *мл* II и сушат воздухом при 60—70°. Выход III 94% или 297 *г*, т. пл. 173—177°. Концентрированием МР и повторным осаждением I можно получить дополнительно некоторое кол-во III. 2. Конц. МР от предыдущей операции добавляют к новым кол-вам II и H_2SO_4 аналогично 1 примеру и повторно ведут процесс. Получают выход III ~99% от теоретического; т. пл. 173—176°. Метод применим для получения III из неочищ. сброженной жидкости от сбраживания р-ра моногидрата глюкозы бактериями *Pseudomonas* в течение 3 дней при аэрировании и при добавлении $CaCO_3$ для нейтр-ции образующейся кислоты. Т. Лунина

9Н333. **Способ повторного использования кислого маточного раствора при производстве подкисленного солода.** Duxon Thomas Robert. Způsob opětovného využití kyselé matky při výrobě okyseleného sladu. Чехосл. пат. 90672, 15.06.59.—Зеленый солод (ЗС), пророщенный по спец. методу, замачивают в р-ре молочной к-ты (I), получаемой брожением, после чего солод передается на сушение. Отделяемый от ЗС избыток р-ра I дополняют до его первоначального объема (на ~20%) и применяют повторно для замачивания последующей партии ЗС. Кислый р-р I готовят сбраживанием хлебного затора чистыми культурами термофильных, грамположительных бактерий, продуцирующих I. Р-р I должен быть применен для замачивания солода не позже 16 дней с момента его отделения от хлебного затора. При приготовлении последующего хлебного затора его засевают, отбирая некоторый объем из предыдущего затора, в котором уже хорошо размножились молочнокислые бактерии. Пример. В заторный чан загружают 600 *кг* молотого ячменя, 3000 *л* горячей воды; смесь выдерживают при 95—97° 8 час., добавляют 3000 *л* воды и охлаждают до 70°, добавляя 600 *кг* измельченного солода. При 65° затор выдерживают 20 час. Засевают чистой культурой молочнокислых бактерий при 55°. Спустя 24 часа затор передают в бродильный чан, где и выдерживают при 55° 6—7 дней. Отфильтровывают из затора ~4000 *л* кислого р-ра, осадок промывают троекратно водой с т-рой 55°. Основной кислый р-р применяют для выработки подкисленного солода. Приготовление солода на току ведут обычным способом, но на 4—5 день проращивания грядки орошают разб. молочнокислым р-ром (на 1 ч. основного р-ра I 2 ч. воды) из расчета на 12,5 *кг* ячменя 9—18 *л*. Ращение солода заканчивается на 8—12 день. Готовый ЗС замачивают в кислом р-ре I 10—17 час. За это время ЗС поглощает до 20% от объема кислого р-ра; остальные 80% р-ра I отделяют и используют для замочки следующей партии ЗС, с добавлением до первоначального объема р-ра свежей кислой жидкости. Замоченный в р-ре I солод высушивают обычным способом. Повторное использование кислого р-ра возможно до 58 раз без влияния на запах и вкус пивного сусла, полученного из подкисленного солода. Н. Баканов

9Н334. **Предотвращение выпадения осадков в солодовых напитках.** Gray Philip P., Stone Irwin. Inhibiting precipitation in malt beverages. [Baxter Labs, Inc.]. Пат. США 2906623, 29.09.59.—Для предотвращения образования мути и выпадения осадков щавелевокислого Са в солодовых напитках (пиво, эль и др.) предлагается применять амидополифосфат (АПФ). В пивоварении добавление АПФ в виде конц. р-ра рекомендуется производить после брожения и первой фильтрации при передаче на окончательную фильтрацию в кол-вах 5—10 ч. на 1 млн. Эта обработка, предотвращающая осаждение щавелевокислого Са, не исключает применения ферментов для предупреждения белковой («холодной») мути. АПФ — комплексное соединение, по-видимому, циклич. структуры может быть получено р-цией безводного NH_3 и P_2H_5 при т-ре выше 150°. Торговый препарат АПФ производится фирмой Victor Chemical Co. (в Чикаго) под названием «Victamide» (аммонийная соль амидополифосфата).

А. Нечаева

9Н335. **Стабилизация «недистиллированных» спиртных напитков и получающийся продукт.** Chenicek Joseph A., Gleim William K. T. Stabilization of non-distilled alcoholic beverages and the resulting product. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2926086, 23.02.60.—Для стабилизации и предотвращения помутнения вин, шампанского, солодовых напитков, главным образом пива, предложено введение в напитки алкиленполиаминов жирных к-т (АПЖК). Из приведенного широкого перечня этих соединений наиболее подходящим для предупреждения мути в пиве является добавление этилендиаминтетрауксусной к-ты. АПЖК вводят в напиток в кол-ве от 0,00001% до 0,1% по весу. Применение АПЖК возможно с добавлением других в-в — противоокислителей, дезактиваторов металла и других в смеси с АПЖК или отдельно. В 2 примерах показано сравнение цифровой оценки мутности пива, содержащего ионы металлов (меди и железа) при добавлении АПЖК и без него; образование мути предотвращается без влияния на вкус готового продукта.

А. Нечаева

9Н336. **Устройство для охлаждения пива под давлением.**—Dispositif de réfrigération de la bière sous-pression. [Maxime Ploquin]. Франц. пат. 1216542, 26.04.60.—Для устранения неудобств, связанных с применением змеевиков (трудности их очистки внутри), предложено устройство для охлаждения пива под давлением на месте его потребления. Устройство представляет собой помещенный в холодильник ящик, внутри которого на двух противоположных стенках неподвижно укреплены многочисленные параллельные, не доходящие до противоположной стенки перегородки, пространства между которыми образуют длинный, извитый канал, по которому пиво протекает при подаче его из бочки. Устройство обеспечивает достаточное охлаждение отпускаемого на месте пива. В отличие от змеевика устройство легко может быть разобрано и промыто. Дана схема установки.

В. Платонова

9Н337. **Усовершенствование приготовления игристых вин и специальный резервуар для этого процесса.**—Perfectionnements apportés aux procédés de fabrication des vins mousseux, et cuve spéciale permettant de réaliser ces perfectionnements. [Éts C. Berger & Cie]. Франц. пат. 1220738, 27.05.60.—Для создания оптимальных условий транспортировки игристых вин от места их приготовления к месту розлива предложен спец. резервуар (диам. 1,5, длина от 1 до 2,8 *м*), установленный на тележке. Резервуар имеет теплоизоляцию и снабжен змеевиком, по которому проходит рассол для поддержания т-ры от —1 до —3°, что обеспечивается наличием холодильного компрессора мощностью 5—7 тыс. *ккал/час*. Резервуар рассчитан на давл. 10 *атм* и снабжен устройством для поддержания постоянного давления при розливе из этого резервуара.

Г. Валуйко

9Н338. **Производство «кока-кола», содержащего фруктовый сок.** Кобаяси Макото, Маэда Цутому. [Мэйдзия сёкухин кодаё]. Японск. пат. 3841, 18.04.60.—В попеременно нагреваемый и охлаждаемый р-р сахара в воде добавляют сок винограда Конкорд, затем смесь лимонной к-ты (I) и хлорофилла (II), после чего вводят основу колы, выдерживают при постоянной т-ре до полного смешения и производят обезвоздушивание. Пример. Для изготовления напитка кока-кола, содержащего фруктовый сок, применяют: основу колы 200 *г* (содержащую в вес. ч.: экстракта ореха колы 10,0; натурального масла *Anacardium occidentale* 3,0; коричного масла 1,8; имбирного масла 0,8; масла *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis 1,0; кориандрового масла 0,5; бигарадного масла 1,2; масла *Eriodendron anfractuosum* 1,0; апельсинного масла 3,2; масла *Caryophyllus* 5,5; лимонного масла 1,5; экстракта ванили 0,5; карамельного сахара 70,0); конц. сока винограда Конкорд 450 *г*; сахара 4800 *г*; 50%-ной I 60 *мл*, II 0,2 *г*. Смесь доводят водой до 7200 *мл*. Изготовление проходит следующий технологич. цикл: приготовляют 58%-ный р-р сахара в воде, затем в нагревательном цилиндре быстро доводят т-ру до 85—90°, производя полное растворение и одновременную пастеризацию; отфильтровывают, быстро охлаждают до 20° и добавляют смесь виноградного сока, I, II и одновременно из другой емкости — основу колы. Перемешивают, удаляют из жидкости воздух в вакууме при 720—740 *мм* вод. ст., готовый продукт разливают в бутылки. Изобретение позволяет получить напиток кока-кола, не содержащий CO_2. Сочетание сока винограда Конкорд, ореха колы и II обеспечивает красивую окраску напитка, стабильную к действию солнечного света.

Ю. Жмакин

См. также: Поглощение фосфатов и солей пекарскими дрожжами 9С483. Определение белков, фосфатов и редуцирующих сахаров в дрожжах и мелассе 9С122. Белковые и витаминные побочные продукты спиртового произ-ва 9С1434. Полупроизводственное получение L-глутаминовой к-ты 9С454. Окисление и превращение глутаминовой к-ты *Act. violaceus* 9С455. *Cryptococoideae* виноградного сусла 9С438. Глюкооксидаза в технологии сухого белого вина 9С1455. Слизеобразующий вид *Lactobacillius*, выделенный из сидра 9С479. Сточные воды винных з-дов 9И302.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *И. Н. Коганов*

9Н339. **К вопросу о растворимости сахарозы. I. Таблица Герцфельда или таблица Грута.** Vavrinecz Gabor. A nádcukor oldatóságának kérdéséhez. I. Herzfeld avagy Grut táblázata? «Cukoripar», 1960, 13, № 6, 182—183, 192 (венг.; рез. русск., нем.).—Таблица Герцфельда построена на интерполяционном ур-нии 2-й степени, полученном из опытных данных автора. Исходя из данных Грута получено интерполяционное ур-ние: $P=63,753 + 0,13542t + 0,0008869t^2—0,00000222t^3$ (1), где P — растворимость сахара в весовых %, t — т-ра, °С. Исходя из опытных данных Герцфельда можно вычислить аналогичное интерполяционное ур-ние 3-й степени: $P = 64,763 + 0,06174t + 0,0023866t^2 — 0,00001195t^3$ (2). Разность между значениями P, полученными по ур-ниям (1) и (2), не превышает 0,14%, в то время как разность между значениями P по таблицам Герцфельда и Грута достигает 0,8%. Таким образом расхождение между эксперим. результатами авторов весьма невелико, а расхождение между табличными значениями P вызвано несовершенством интер-

поляции. Поэтому имеет смысл, на основе данных обоих авторов, построить новую таблицу, желательно с использованием эксперим. данных, проводимых в настоящее время опытов. Г. Юдкович

9Н340. **Зависимость скорости разложения сахара от температуры при температурах выше 100°.** Vavrinecz Gábor. Hogyan függ a cukor bomlási sebessege a hőmérséklettől 100 C° felett? «Cukoripar», 1960, **13**, № 3, 75—77 (венг.; рез. русск., нем.).—На основании литературных данных предложены ф-лы, связывающие кол-во разложившегося сахара с абс. температурой. Г. Юдкович

9Н341. **Сахар и его применение.** Waring G. E. Sugar and its application. «Canad. Bever. Rev.», 1960, **30**, № 9, 18—19, 22, 24 (англ.).—Приведен краткий обзор по истории получения сахара, значению сахара в рационе питания и для пром-сти безалкогольных напитков, возможности замены сахара синтетич. сладкими в-вами, описаны условия, обеспечивающие нормальное хранение рафинированного сахара (т-ра и влажность воздуха) и, в частности, обращено внимание на целесообразность применения многослойных бумажных мешков с включением полиэтиленовой пленки; рассмотрены различные варианты транспортировки сахара — в мешках, насыпью или жидком виде (жидкий сахар). Г. Бенин

9Н342. **Положение и план развития сахарной промышленности Польской Народной Республики.** Tóth Zsiga István. A lengyel cukoripar helyzete és műszaki fejlesztési terve a következő években. «Cukoripar», 1960, 13, № 3, 71—74 (венг.; рез. русск., нем.).—Увеличение произ-ва сахара достигнуто за счет внедрения непрерывных процессов и удлинения произ-ва (84 дня). К 1965 г. в 45 з-дах (из 77) будут установлены непрерывные диффузоры, все з-ды перейдут на непрерывную прогрессивную предварительную дефекацию сока. Для освобождения известкового молока от песка будут применены гидроциклоны. В 33 з-дах намечено ввести обработку соков ионитами. Вводятся в строй 31 новый котел с давлением пара до 40 *атм* из них 20 полностью автоматизированных. Г. Юдкович

9Н343. **Карамелизованный сахар, глюкоза и крахмальная патока во внешней торговле ФРГ.** Stein Erwin. Karamelzucker, Dextrose und Stärkesirup im Außenhandel der Bundesrepublik. «Stärke», 1960, **12**, № 6, 185—187 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведены данные по экспорту и импорту в 1957 и 1958 гг. А. Жушман

9Н344. **Химический состав и технологические свойства джанги-джерской свеклы.** Еникеев С. Г., Добронравов Ф. Н., Герасимов А. М. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 43—44.—Анализ свеклы, выращенной в Киргизской ССР (совхозы Джанги-Джер, Джанги-Пахта и др.) на площадях, на которых ранее возделывали лубяные культуры, показал более низкие ее качества по сравнению со свеклой, где свеклосеяние существует уже ряд лет, хотя урожай был высокий (431 *ц/га*); из-за изреженности посевов вес одного корня колебался от 300 до 3000 *г*, причем содержание сахара оказалось низкое и к тому же зависело от размера корня — мелкие корни со средним весом 304 *г* имели дигестию 13,2%, средние корни (620 *г*) 14,5%, крупные (1302 *г*), 12,0% и очень крупные (1755 *г*) 10,5%. При переработке такой свеклы выход мелассы оказался 5,54% и содержание сахара в ней 2,7% к весу свеклы, в то время как обычная свекла характеризовалась выходом мелассы и содержанием сахара соответственно 4,76% и 2,51% к весу свеклы. Для улучшения качества джанги-джерской свеклы рекомендуется равномерное насаждение растений и нормальное минер. питание. Г. Бенин

9Н345. **О хранении сахарной свеклы за рубежом.** Хелемский М. З. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10 65—69.—Приведен обзор научно-исследовательских работ и данные практики по хранению сахарной свеклы в ГДР, Чехословакии, Польше, Китае, ФРГ и США. Особо подчеркнуто значение активного вентилирования при укладке свеклы в кагаты высотой 6—8 *м*. Г. Бенин

9Н346. **Некоторые вопросы хранения сахарной свеклы.** Чередник И. Д. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 46—47.—На основе опыта хранения большого кол-ва свеклы на Долгоруковской базе Липецкой обл. рекомендуется исключить укрывку кагатов землей и пользоваться для этой цели только матами или плитами из камыша, причем для свеклы, хранимой до декабря, предлагается укрывку производить в один слой, а кагаты со свеклой, предназначенной к переработке в январе-феврале, в два слоя (как боковые стороны, так и верхние площадки). Наблюдения показали, что в кагатах, укрытых матами при прочих равных условиях потери веса и сахара в свекле были меньшими, чем в кагатах, укрытых землей. Сообщается, что камышитовые з-ды Астраханского совнархоза изготовляют камышитовые плиты механич. вязки толщиной 30, 50 и 100 *мм*; плита толщиной 30 *мм* и площадью 3,6 $м^2$ весит ~20 *кг*, такая плита является наиболее удобной для укрывки кагатов. Г. Бенин

9Н347. **Отчет о работе диффузионной установки DdS на сахарном заводе «Гославице».** Tyczewski M. Bericht über die Arbeit einer DdS-Diffusion auf Grund der Ergebnisse in der Zuckerfabrik Goslawice. «Zuckererzeugung», 1960, **4**, № 8, 250—254 (нем.).—Приведены рисунки и схема работы диффузионной установки DdS производительностью 1400 *т* свеклы в сутки. Стружку из свеклорезок в аппарат подают по ленточному транспортеру, оснащенному автоматич. весами. Жом из аппарата попадает непосредственно в прессы, где его отжимают до содержания сухих в-в 10%. Установка работает с рециркуляцией жомопрессовой воды, которую так же, как и барометрич., направляют в аппарат после обработки CO_2 до pH 6,2—6,3. Вводимую в установку воду предварительно нагревают до 95° для уничтожения содержащихся в ней микроорганизмов. Для подогрева сокостружечной смеси аппарат оснащен 13 тепловыми камерами, разделенными на 5 групп. Общая поверхность нагрева камер 75,12 $м^2$, каждой камеры 5,4—5,9 $м^2$. Для привода в движение шнеков аппарата служат электродвигатели, соединенные по схеме Леонарда. Электромотор переменного тока имеет мощность 55 *квт*, 2 электромотора постоянного тока — по 22 *квт*. Работа аппарата полностью автоматизирована. Д. Бронштейн

9Н348. **Результаты проведения прогрессивной предварительной дефекации.** Nowakowski Bronisław. Praca progresywnych defekacji wstępnych. «Gaz. cukrown.», 1960, **62**, № 9, 272—277 (польск.).—Показана роль преддефекации в улучшении фильтрационной способности соков. Описаны применяемые на некоторых польских сахарных з-дах аппаратура и методы работы для осуществления прогрессивной преддефекации. Сравнены результаты (в основном коэф. фильтрации), полученные как при применении одноразового быстрого добавления известкового молока к соку, так и при прогрессивном, постепенном добавлении его. Опыты проводили также и при проведении преддефекации не известковым молоком, а возвращаемым сатурационным соком. Анализу и фильтрации при исследованиях подвергали сок из каждой ступени прогрессивно работающего преддефекатора. Положительные результаты прогрессивная преддефекация дала даже в трудных условиях работы одного из польских сахарных з-дов, где преддефекацию осуществляли в аппарате, в который возвращали клеровки различного состава. На сахарном заводе Гостин при работе без преддефекации получали сок с коэф. фильтрации 10—

12,5. При прогрессивной преддефекации этот коэф. составлял 1,5—4,5. Д. Бронштейн

9Н349. **Сатурация гидрата окиси кальция углекислым газом в растворе сахарозы.** Kohn Rudolf, Vašátko Josef. Saturácia hydroxydu vápenatého v roztoku sacharózy kysličníkom uhličitým. «Listy cukrovarn.», 1960, 76, № 7, 156—162 (словацк.; рез. русск., нем., англ.).—Исследован процесс сатурации CO_2 следующих систем: 1. Сахароизвестковых р-ров при 20° (быстрая и умеренная сатурация). 2. $Ca(OH)_2$ в р-ре сахарозы при 80°: а) энергичная дефекация при 20° и сатурация при 80°; б) умеренная дефекация и сатурация при 80°. Определяли: связанную известь в щел. осадке, образование комплекса углеизвестковых сахаратов в зависимости от степени нейтр-ции $Ca(OH)_2$, а также влияние добавления частиц $CaCO_3$ на процесс сатурации. Описана методика проведения опытов. Установлено: а) при периодич. сатурации на холоду (20°) практически вся известь в конце сатурации оказалась связанной в осадке и в комплексе углеизвестковых сахаратов; б) во всех случаях добавление к сатурируемому р-ру $CaCO_3$ положительно сказалось на процессе сатурации. В этом случае связанной извести в осадке и в комплексе углеизвестковых сахаратов оказалось меньше; при этом скорость р-ции Co_2 с добавлением $CaCO_3$ и без него была одинаковой. В процессе сатурации переход CaO из осадка и комплекса углеизвестковых сахаратов в р-р в виде Ca^{2+} и OH^- протекал медленнее, чем растворение $Ca(OH)_2$ из суспензии известкового молока. Е. Шнайдер

9Н350. **Результаты очистки диффузионного сока недогазованным соком I сатурации на свеклосахарных заводах.** Bocioagă Viorica, Botvinic Valentina, Petrovici Cornelia, Tenea Georgeta. Rezultate ale purificării zemii de difuzie cu zeamă de saturaţia I-a incomplet saturată la fabricarea zahărului din sfeclă. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 3, 47—57 (рум.; рез. русск., франц.).—Перечислены три метода очистки диффузионного сока: добавление нормально отсатурированного сока, нефильтрованного пересатурированного и нефильтрованного недогазованного сока. Описаны схема очистки сока на румынском сахарном з-де «Джурджу» и методика проведенных на этом з-де лабор. и полузаводских испытаний. В первом году испытаний наибольшие трудности вызывала возможность возврата на преддефекацию сатурационного сока с равномерной щелочностью, которая практически колебалась в пределах 0,15—0,5% CaO. Наибольший эффект очистки и экономия производственных материалов (фильтрующего холста, известнякового камня и кокса) были получены при применении недогазованного сока. Для возможности отбора и возврата сатурационного сока с равномерной щелочностью (~0,5% CaO) был дополнительно установлен третий сатурационный котел. Преддефекацию недогазованным сатурационным соком успешно применяют на з-де «Джурджу» с 1955 года. Д. Бронштейн

9Н351. **Умягчение сока последней сатурации катионитом. Часть II. Основы расчета ионитных установок.** Buriánek Josef, Durdík František. Změkčovací lehké šťávy pomocí katexů. Část II. Zásady pro dimensování změkčovacích stanic. «Listy cukrovarn.», 1960, 76, № 2, 38—41 (чешск.; рез. русск., нем.).—Экономика умягчения сока обусловлена качеством катионита, числом катионитовых фильтров и величиной наполнения их. Кол-во катионита, необходимого для умягчения сока, зависит от емкости поглощения катионита и уд. нагрузки его, выражающейся числом объемов сока, очищаемого одним объемом ионита в единицу времени. Выведены соотношения, необходимые для расчета ионитных установок для умягчения сока. Приведены примеры определения кол-ва необходимого ионита, числа фильтров и степени наполнения их для умягчения сока на з-де производительностью ~1000 *т* свеклы в сутки в зависимости от емкости поглощения катионита. Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 98411. Е. Шнайдер

9Н352. **Обессоливание сахарных растворов методом электродиализа.** Leszko Maciej. Demineralizacja roztworów sacharozy metodą elektrodializy. «Gaz cukrown.», 1960, 62, № 8, 246—248 (польск.).—Описан метод электродиализа на тростниковосахарных з-дах на Явайских островах, где одноступенчатым электродиализом обессоливают жидкий сок и сироп разных плотностей. На этих з-дах установлено, что эффективность электродиализа теряется при удалении из р-ров $> 85\%$ солей. Приведены характеристики ионитных мембран, применяемых при электродиализе. Показаны их селективность при разных т-рах. Приведены методика и результаты обессоливания искусств. смеси сахарных р-ров и соли. Испытания показали, что для предотвращения изменений электрич. сопротивления толщина мембран не должна превышать определенных размеров. Степень обессоливания не должна превышать 80%. Приведены расчет и кривые оптимальных условий электродиализа и расход электроэнергии. Д. Бронштейн

9Н353. **Промышленная эксплуатация ступенчатой дефекосатурации (по Шнайдер-ВМА).** Slavic Ladislav. A fokozatos defeko-szaturáció (Schneider-BMA eljárás) iparialkalmazása. «Cukoripar», 1960, 13, № 6, 161—167; № 7, 193—197 (венг.; рез. русск., нем.).—В очищаемом соке за счет возврата приблизительно $^1/_4$ осадка pH поднимался с 6 до 8. Сок нагревался с ~50° до 75—80° и подавался на дефекосатурацию при pH 8,6—9,0 (корпус IA) и pH 10 (корпус IB) (повышение pH в корпусе IA происходит за счет возврата сока из корпуса IB). После отстаивания в течение 3—4 мин. сок подавался или непосредственно в корпус IC на дефекосатурацию, или с предварительной добавкой 0,6% извести, причем pH поднимался с 10,4 до 12,2 в течение 6 мин. при 85°, в этом случае известь в корпус IC уже не вводилась. При повышенном содержании редуцирующих в-в сок непосредственно подавался в корпус IC. Указанная установка смонтирована на сахарном з-де в Чрвенках (Югославия). За первую кампанию (не учитывая первую декаду работы) получены в среднем коэфф. фильтрации $F_k = 1{,}0$; скорость оседания осадка $S_k = 13{,}1$ *см/мин*; объем осадка $S_v = 13{,}5\%$. За два года, непосредственно предшествующих установке дефекосатурации Шнайдер-ВМА, работа характеризовалась в среднем следующими результатами: $F_k = 12—15$, $S_k = 1{,}5$ *см/мин*, $S_v > 25\%$. Оптимальное распределение подачи извести между корпусами IA, IB и IC было найдено 45, 22,5, 32,5% от общего кол-ва подачи извести. В отстойнике при декантации сока с осадка получено в среднем 80% чистого сока. Осадок хорошо отфильтровался и легко отмывался от сахарозы. Остаток сахара в осадке за кампанию был в среднем 1%. При работе без предварительной сокоочистки перед корпусом IC получен сильноокрашенный сок (37,3° Шт./100° Бр.), а при сокоочистке до поступления на корпус IC 17,3° Шт./100° Бр.). В текущую кампанию получен сок с доброкачественностью 92,18 ед. и сироп с доброкачественностью 92,33 ед., т. е. очистка сока закончилась при обработке сока, в то время как на остальных югославских з-дах сок получается менее чистый, и процесс очистки продолжается и при сгущении. Г. Юдкович

9Н354. **Водоструйный очиститель сатурационного газа на сахарных заводах.** Böhm Otomar, Lisý Oldřich. Proudový čistič uhelky v cukrovaru. «Listy cukrovarn.», 1960, 76, № 5, 105—111 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Описаны проведенные в 1959 г. на з-де Беруон опыты. Сатурационный газ из печи поступал в Сопло Вентури, в самом узком месте которого разбрызгивалась вода с т-рой 20°. Увлажненные и агломерированные в диффузоре частицы пыли вместе с га-

зом с большой скоростью поступали в центробежный очиститель, где осаждались на его стенках. Очищ. газ отсасывался вентилятором, а вода из очистителя удалялась в канализацию. Схема очистки предусматривала также возможность очистки газа лавером или одновременно лавером и очистителем. Опыты показали, что водоструйным очистителем при меньших потерях давления и меньшем расходе воды достигается по сравнению с лавером значительно лучший эффект очистки газа. При производительности очистителя в 835 *м³/час* и 700 *м³/час* соответственно получены: потеря давления 333 и 174 *мм* вод. ст., расход воды 0,8—0,9 *л/м³* и 0,6 *л/м³*, эффект очистки 90—95% и 90%. При очистке газа лавером расход воды составил 6 *л/м³*, потеря давления 410 *мм* и эффект очистки 80%. Приведены технико-экономич. расчеты эффективности применения очистителя для очистки газа. Учитывая преимущества водоструйных очистителей газа по сравнению с лавером, можно считать, что они будут установлены на новостроящихся и реконструируемых з-дах. Е. Шнайдер

9Н355. **Результаты опытных работ по сгущению, хранению и переработке диффузионного сока.** Иванов П. Я. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 26—27.— Группой работников Гипросахара предложен способ консервирования диффузионного сока путем предварительного его сгущения, хранения сгущенного сока в резервуарах и последующего получения из него сахара на обычном оборудовании свеклосахарного з-да. По этому способу, проверка которого была осуществлена на Льговском сахарном з-де в сезон 1959/60 г., диффузионный сок после доведения его щелочности до 0,05—0,10% CaO за счет добавления $Ca(OH)_2$ сгущали сперва на трехкорпусной выпарке с выносной поверхностью нагрева, а затем в вакууме-аппарате до конечного содержания в нем 65—68% сухих в-в; сгущенный сок в кол-ве 28029 *ц* хранили в трех наземных металлич. резервуарах в среднем 90 суток, после чего этот сок подогревали в резервуаре до 15—25° и подавали насосом в з-д на преддефекацию и дальше, как и при обычной схеме переработки свеклы. Результаты опытов оказались следующие (в скобках приведены показатели, которые были получены при переработке свеклы непосредственно на сахар в период отбора диффузионного сока на сгущение): расход извести 4,6 (2,6) % к весу свеклы, доброкачественность сока II сатурации 87,8 (90,3) ед., цветность белого сахара 2,04 (0,98) ед. Штаммера, содержание сахара в мелассе 2,50 (2,20) % и потери сахара до мелассы 3,83 (1,13) % к весу свеклы. Комиссией ГНТК РСФСР был сделан вывод, что применение описанного способа консервирования диффузионного сока связано со значительным повышением потерь и снижением выхода сахара, получением сахара повышенной цветности, увеличением расхода извести и топлива, что делает этот способ экономически нецелесообразным. Г. Бенин

9Н356. **Автоматизированная центрифуга для белого сахара.** Kowalczyk Tadeusz. Automatyczna wirówka do cukru białego polskiej konstrukcji. «Gaz. cukrown.», 1960, 62-R, № 7, 209—211 (польск.).—Сконструирована автоматизированная центрифуга (диаметр барабана 1250 *мм*, 960 об/мин.). Автоматич. управление центрифуги пневматич. и электромагнитное. Вся аппаратура, автоматизирующая работу центрифуги, размещена в шкафу, расположенном вблизи центрифуги. Центрифуга приводится в движение от электродвигателя с переменным числом оборотов. Загрузку и выгрузку производят при малом числе оборотов. Максим. потребная мощность центрифуги 37 *квт*. Для пневматич. управления используют сжатый воздух под давл. 6—8 *ати*. Программная настройка режима работы центрифуги состоит в предварительной установке продолжительности отдельных элементов цикла. Приведены рисунки центрифуги и результаты производственных испытаний. На центрифуге возможно пробеливание водой или паром. Д. Бронштейн

9Н357. **Осаждение сахарозы в виде трисахарата кальция из паточных растворов.** Головин П. В., Герасименко А. А., Третьякова Г. С. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 29—30.—Лабораторные опыты показали, что оптимальное кол-во порошкообразной извести, необходимой для осаждения сахарозы в виде трисахарата кальция из чистых р-ров, составляет 115% к весу сахарозы. При исследовании осаждения сахарозы из мелассы р-р последней в одних опытах подкисляли HCl до pH 6, а в других осаждение вели без подкисления. Выяснилось, что в обычно разбавленной мелассе без подкисления кол-во сахара, перешедшего в осадок трисахарата кальция, составило ~85%, а в подкисленном р-ре 87%, на основе чего делается вывод, что сахароза в мелассе существует в свободном состоянии, а не в виде солеобразных соединений, как предполагает Дедек. Основными факторами, определяющими выход осажденной сахарозы, является качество извести (свежеобожженная, тонкоразмолотая) и условия проведения осаждения (т-ра и размешивание). Г. Бенин

9Н358. **Опыты получения технического поташа из мелассовой барды при применении польского катионита KS 12 в аммониевом цикле.** Zagrodzki Stanisław, Zaorska Helena. Próby otrzymywania potażu technicznego z wywaru melasowego przy użyciu polskiego kationitu ks 12 w cyklu amonowym. «Roczn. technol. i chem. żywn.». Tom 5. Warzsawa, Pánstw. wydawn. roln. i leśne, 1960, 111—119 (польск.; рез. русск., нем.).—Описаны опыты получения поташа непосредственно из мелассовой барды с применением ионообменников вместо сжигания барды. Для обессоливания был применен польский катионит KS 12 в колонне, работающей в аммониевом цикле. После регенерации катионита $(NH_4)_2CO_3$ (I) был получен фильтрат, содержащий K_2CO_3, некоторое кол-во Na_2CO_3 и избыток I. I выделяется при сгущении фильтрата и может быть повторно использован. При подщелачивании обессоленной барды $Ca(OH)_2$ все кол-во I возвращают в процесс. Единственным реактивом, расходуемым в больших кол-вах, является известковое молоко. В результате ионообмена большую часть (80%) поташа получают с чистотой 95%. Остальная часть (20%) имеет чистоту 80%. Применяя пламенный фотометр, ионообменный процесс можно полностью автоматизировать. Д. Бронштейн

9Н359. **Автоматический контроль непрерывности производственных процессов.** Zagrodzki Stanisław, Dobrzycki Jan. Samoczynna kontrola ciągłości pracy, «Gaz. cukrown.», 1960, 62, № 8, 242—245 (польск., рез. нем.).—Рассмотрено значение автоматич. контроля непрерывности производственных процессов в сахарном з-де. Предложено обеспечивать полную автоматизацию только свеклоперерабатывающего отделения и выпарной станции. Поток свеклы в гидротранспортере следует регулировать в зависимости от кол-ва свеклы в бункере над свеклорезками. Размер откачки диффузионного сока автоматизировать не рекомендуют, так как это зависит от т-ры, уд. загрузки диффузионной установки и др. Полностью автоматизирован должен быть отбор сиропа из выпарной станции. Рекомендованы автоматы: для регулирования кол-ва перерабатываемой стружки, диффузионного и жидкого соков. Д. Бронштейн

9Н360. **Анализ результатов работы гидроциклонов.** Bednarski Stanisław, Grotthuz Franciszek. Analiza pracy hydrocyklonów. «Gaz. cykrown.», 1960, 62, № 8, 236—242 (польск.).—Описаны гидроциклоны, испытанные на польских сахарных з-дах (приведены рисунки их). В производственный период 1959 г. на нескольких з-дах гидроциклоны были использованы для отделения песка из известкового молока.

Для этой цели были применены гидроциклоны диам. 150—200 *мм*. Эффект очистки достигал 98%. Приведены кривые, показывающие зависимость между эффектом очистки и давлением в гидроциклоне. Описаны также результаты испытаний применения гидроциклонов для очистки сока II сатурации. Для этой цели были применены одинарные и мультигидроциклоны. Эффект очистки колебался в пределах 70,0—97,3%. Даны таблицы, показывающие зависимость результатов работы гидроциклонов на очистке сатурационного сока от диаметра и давления. Проводились также испытания отделения при помощи гидроциклонов механич. примесей от транспортерно-моечных вод. Эффект отделения колебался от 74 до 89%. Описаны двух- и многоступенчатые схемы установки гидроциклонов.

Д. Бронштейн

9Н361. **Расход тепла при сушке жома и сахара.** Baunack F. Über den Wärmeverbrauch bei der Trocknung. «Zucker», 1960, 13, № 16, 400—405 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассмотрены по элементно расходы тепла при сушке жома и сахара. При обоих видах сушки тепло расходуют: на подогрев и выпаривание воды, содержащейся в высушиваемом материале, перегрев образующегося пара, подогрев самого материала, подогрев воздуха, потери от лучеиспускания сушильной установки, потери в отходящих газах и в топке. Даны ф-лы расчета перечисленных элементов расхода тепла и кривые их изменений в зависимости от влажности высушиваемого материала, от т-ры теплоносителя, его относительной влажности и т. д. Приведен общий расход тепла при сушке жома, колеблющийся в пределах 735—790 *ккал/кг*. При сушке сахара расход тепла зависит от метода работы на центрифутах (пробелка водой или водой и паром), а также от техники последующего охлаждения высушенного сахара. Общий расход тепла на сушку сахара указан в пределах 1100—1200 *ккал/кг*.

Д. Бронштейн

9Н362. **Микробиологический контроль на сахарных заводах.** Wrężel Aleksander. Mikrobiologiczna kontrola w cukrowniach. «Gaz. cukrown.», 1960, 62, № 9, 277—280 (польск.).—Описаны результаты исследований, проведеных на польских сахарных з-дах, с целью изучения значения микробиологич. контроля и методов борьбы с инфекцией. Показано, что инфекция диффузионного сока микроорганизмами при содержании их в соке в кол-ве от одного до нескольких миллионов штук может привести к дополнительным потерям сахара в размере 0,2—0,3% по весу свеклы. Подтверждена опасность микробиальной инфекции при возврате в произ-во транспортерно-моечных и барометрич. вод, а также при использовании в диффузионных установках возвращаемой жомо-прессовой воды. Приведена таблица результатов подсчета числа микроорганизмов, содержавшихся в возвращаемых водах и в диффузионном соке на ряде сахарных з-дов. Наибольшим источником микроорганизмов оказалась земля, приставшая к корням свеклы. В числе методов борьбы с инфекцией указаны хлорирование и подкисление возвращаемых вод при постоянном контроле pH. Приведена схема рационального метода использования формалина в качестве дезинфицирующего средства. Большое значение придается микробиологич. контролю и наблюдениям за pH сока.

Д. Бронштейн

9Н363. **Микробиологический контроль работы сахарных заводов в 1959—1960 г.** Tóth Zsiga István. Mikrobiológiai ellenőrzés a cukorgýarak 1959—1960 évi üzemében. «Cukoripar», 1960, 13, № 6, 186—192 (венг.; рез. русск., нем.).—Измерение зараженности массы (по изменениям значений pH) проводилось в первую очередь в диффузоре, где имеются подходящие для жизнедеятельности микроорганизмов условия. При периодич. дезинфекции диффузора (вводят по 60 *л* формалина через каждые 10 час.) в течение примерно 2 час. после дезинфекции зараженность массы будет малой. В то же время введение формалина малыми порциями (по 1 *кг* в каждый цикл диффузии) не дает ощутимого эффекта дезинфекции. Хорошие результаты дает непрерывная дезинфекция гипохлоритом (NaOCl); pH массы устойчиво держится ~6. Хорошая дезинфекция массы обеспечивает сокращение потерь сахара на 0,2%. Источником заражения авторы считают не столько свеклу (10^5—10^7 спор на 1 *г* массы), сколько воду (10^5—10^6 спор на 1 *мл*). Сокращения потерь сахара можно добиться применением малозараженной воды, непрерывной перхлоратной и периодич. формалиновой дезинфекцией.

Г. Юдкович

9Н364. **Массовый метод для быстрого определения мякоти в свекле.** Holly Imre. Tömegvizsgálati módszer a répa rosttartalmának gyors meghatározására. «Cukoripar», 1960, 13, № 3, 69—71 (венг.; рез. русск., нем.).—Навеска кварцевого песка, высушенная в течение 30 мин. при 105°, после охлаждения основательно смешивается с навеской размолотой свекловичной кашицы (~10 *г*), смесь сушится при 105° до постоянного веса (суммарные сухие в-ва). Растворимые сухие в-ва определяются при помощи прецизионного рефрактометра Аббе при т-ре 20° (ультратермостатирование циркуляционной воды). Содержание мякоти равно разности между суммарным содержанием сухого в-ва и содержанием растворимых сухих в-в. Результаты хорошо согласуются с результатами определения мякоти по Классену (расхождение 0,2—0,3%). Даются результаты измерений для произрастающих в Венгрии сортов свеклы. Оптимальны с точки зрения легкости обработки сорта свеклы с содержанием мякоти 4,5—5,5%.

Г. Юдкович

9Н365. **Использование содержащего мед реактива Люффа — Шорля для фотоколориметрического определения редуцирующих веществ в сырье растительного происхождения.** Bachman Stefania, Kenner Magdalena. Wykorzystanie odczynnika miedziowego wg Luffa-Schoorla do fotokolorymetrycznego oznaczania cukrów redukujących w surowcach roślinnych. «Zesz. nauk. Politechn. łódzk.», 1960, № 31, 3—13 (польск., рез. нем.).—Описаны методика и результаты определения содержания редуцирующих в-в колориметрич. методом, состоящим в определении изменения цвета непрореагировавшей части содержащего медь реактива, оставшейся в р-ре с редуцирующими в-вами. Интенсивность окраски такого р-ра обратно пропорциональна содержанию углеводов в исследуемой пробе сырья. Углеводы, находившиеся в пробе и не оказавшие редуцирующего действия на соли меди, были подвергнуты гидролизу. Колориметрич. метод значительно точнее контрольного метода Люффа — Шорля. Его точность достигает 0,05—0,08 *мг* редуцирующих в-в. При сравнении результатов метода колориметрич. метода титрования находили разницу в пределах ± 0,3%. Продолжительность колориметрич. метода и расход реактивов значительно меньше, чем при методе титрования, что имеет большое значение при серийных анализах.

Д. Бронштейн

9Н366. **Методы определения коэффициента насыщения.** Садовый И. Е. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 19—20.—Предлагается ускоренный метод определения коэф. насыщения (α′) мелясс: в зависимости от т-ры фуговки утфеля II продукта мелассу доводят до максим. содержания сухих в-в, при котором могут нормально работать центрифуги на данном з-де; затем насыщают в термостате при т-ре, которую имела насыщ. меласса, добавляя на 100 *г* мелассы 10 *г* мелкокристаллич. сахара; через 8—9 час. наступает равновесие; насыщ. р-р отсасывают под вакуумом и определяют в нем сухие в-ва рефрактометром без разбавления и сахар — поляриметрически. Отношение растворимости сахара в мелассе к растворимости его в чистой воде и дает α′, зная который, можно определить доброкачественность нормальной мелассы.

Г. Бенин

9Н367. Определение эффекта кристаллизации утфеля последнего продукта. Wagnerowski Kazimierz, Dąbrowska Danuta, Dąbrowski Czesław. Określanie efektu krystalizacji cukrzycy ostatniego rzutu. «Gaz. cukrown.», 1960, **62**, № 9, 265—272 (польск.).—Описаны методика и результаты испытаний, проведенных на польском сахарном з-де «Яниково» с целью определения зависимости эффекта кристаллизации утфеля III продукта от коэф. пересыщения и содержания несахаров. Показана роль конечной (перед фуговкой) т-ры утфеля. На каждый градус недоохлаждения утфеля до оптимальной для фуговки т-ры содержание сахара в мелассе увеличивалось на 0,5% по весу мелассы. Приведены результаты изучения влияния на содержание сахара в мелассе степени раскачки водой утфеля III продукта. Приведены кривые и таблицы взаимосвязи между эффектом кристаллизации утфеля, степенью раскачки и конечной т-рой. Проведенные испытания подтвердили зависимость между эффектом кристаллизации и плотностью утфеля в момент спуска вакуум-аппарата. Д. Бронштейн

9Н368. Определение цветности кристаллического сахара-песка. Jánosfy Károly. A kristálycukor színmeghatározása szilárd állapotban. «Cukoripar», 1960, **13**, № 5, 133—141 (венг.; рез. русск., нем.).—В настоящее время для определения цветности в венгерской пром-сти пользуются визуальным сравнением с пятью эталонами. Точное измерение проводили фотометром Пульфриха с использованием шара Ульбриха (шаровой рефлектометр) с использованием трех фильтров Цейса L_1, L_2, L_3. По яркости образца, рассмотренного через эти фильтры высчитывались цветовые координаты x, y, z. В качестве белого тела сравнения пользовались баритовой дощечкой. Белизна определялась, как наименьшая из координат, умноженная на 3. Белизна венгерских эталонов оказалась равной: № 0—0,9831, 1—0,9453, 2—0,9683, 3—0,9450, 4—0,9441. Более последовательно составлена 8-балльная система эталонов ГДР. Исходя из исследования цветности сахаров венгерских з-дов предлагается новая система эталонов с белизной: № 0—0,98, 1—0,971, 2—0,963, 3—0,954, 4—0,945. Г. Юдкович

9Н369. Устранение потемнения сахара на заводах Португальской Восточной Африки. Dos Santos Ilha J. Eliminating discolorization in portuguese East Africa. «Sugar y Azugar», 1960, **55**, № 10, 49 (англ.), 58 (исп.).—Обнаружилось, что белый сахар, вырабатываемый на тростниково-сахарных з-дах Португальской Восточной Африки, применяющих для очистки сока сульфитацию, при хранении желтеет. Исследования показали, что в процессе произ-ва 3-валентное железо (Fe^{3+}), содержащееся в тростниковом соке, переходит в сироп в виде Fe^{2+}, которое при варке утфеля попадает в кристаллы сахара, при соприкосновении сахара с воздухом происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}, в результате чего сахар желтеет. Разработан способ очистки тростникового сока, с помощью которого представляется возможным удалять ионы Fe^{2+} в виде осадка $FeHPO_4$; для этой цели сок обрабатывают сперва суперфосфатом ($CaHPO_4$, $CaSO_4$), а затем $Ca(OH)_2$ до получения pH 8,0; после фильтрации, при которой удаляется осадок $FeHPO_4$, сок подвергается сульфитации до pH 6,4—6,8. Положительный эффект дало также применение гидросульфита при варке утфеля I продукта. Г. Бенин

9Н370. Состояние складского хозяйства в сахарной промышленности. Endrődi Janos, Gado Kalman. A cukoripar raktározási helyzete. «Cukoripar», 1960, **13**, № 6, 174—181 (венг.; рез. русск., нем.).—С 1945 г. произ-во сахара в Венгрии увеличилось более чем в 2 раза без существенного увеличения площади складов. По статистич. данным определена потребность пром-сти в складских помещениях и приводятся предложения по расширению площади складов в течение ближайших лет. Г. Юдкович

9Н371. О переработке тростникового сахара-сырца. Ростриненко И. А., Гулый И. С. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 20—24.—В результате испытаний нескольких технологич. схем переработки сахара-сырца на 2-м им. Петровского сахарном з-де (Кировоградская обл.) лучшей оказалась следующая: сахар-сырец (поляризация 96,3%, содержание инвертного сахара 0,95%, цветность 34 ед. Шт., доброкачественность 96,9 ед.) аффинируют вторым оттеком (т-ра 85°), получаемым при фуговке аффинационного утфеля, имеющим плотность 89,5—90,0% сухих в-в; аффинированный сахар клеруют промоем из фильтрпрессов и клеровку с содержанием 55% сухих в-в при т-ре 87° обрабатывают в течение 3 мин. 2,8—3,0% CaO к весу сахара-сырца, а затем CO_2 до щелочности 0,015% CaO. После сатурации массу подогревают до 90°, фильтруют, фильтрат сульфитируют и уваривают в вакуум-аппарате I продукта. В продуктовом отделении применяют четырехпродуктовую схему, причем клеровку 2-го сахара направляют на варку утфеля I продукта, клеровку из 3-го и 4-го сахара направляют на дефекацию. При применении описанной схемы выход сахара составил 90,2—90,8% к весу сахара-сырца, а цветность сахара колебалась в пределах 0,8—1,1 ед. Шт. Приведены также результаты полузаводских опытов по изучению кристаллизации утфеля I и II продуктов в ротационной мешалке с искусств. охлаждением. Г. Бенин

9Н372. Первый сахаро-рафинадный завод в Центральной Америке. Winter G. O. Die erste selbständige Zucker-Raffinerie in Mittelamerika, «Z. Zuckerind.», 1960, **10**, № 8, 414—417 (нем.; рез. англ., франц.).—Описан пущенный в 1959 г. сахаро-рафинадный з-д в Сан-Сальвадоре, рафинирующий тростниковый сахар-сырец. Суточная производительность з-да 140 *т* рафинада. Источники воды — три артезианских колодца глубиною ~65 *м*. Сахар-сырец хранят без тары в складах спец. конструкции. Для транспортировки и распределения сырца в складах служат ленточные транспортеры и метатели. З-д работает по схеме с двумя рафинадными и тремя продуктовыми утфелями, с аффинацией последних и очисткой клеровки с помощью фосфорной к-ты и извести. Для роспуска сахара-сырца предусмотрены автоматизированные клеровочные котлы. Для фуговки утфелей установлены автоматизированные и полуавтоматизированные центрифуги с ручной выгрузкой сахара. На з-де применены автоматизированные фильтры, работающие с предварительным нанесением кизельгура и активированного угля. Эти фильтры работают без остановки для очистки в течение четырех — шести месяцев. Утфель варят в вакуум-аппаратах емкостью по 10—20 *т* каждый. Разрежение создают струйные индивидуальные конденсаторы. В котельной установлены паровые котлы Буккау — Вольф производительностью 20 *т* в 1 час. Энергию вырабатывает паровая турбина мощностью 1000 *квт*. Д. Бронштейн

9Н373. Технология кукурузокрахмального производства на новом английском заводе в Манчестере.— Chemical engineering in maize processing. «Brit. Chem. Engng», 1960, **5**, № 8, 556—558 (англ.).—Очищенное зерно замачивают при 51° 40 час. в разб. сернистой к-те в замочных чанах, изготовленных из железобетона и футерованных внутри плиткой. После грубого дробления зерна и выделения зародыша в бетонных зародышеотделителях эндосперм окончательно измельчают на истирающих машинах. Для обезвоживания полупродуктов применяют центрифуги с конусным перфорированным барабаном (3000 об/мин), оснащенные шнековой выгрузкой осадка. Окончательное выделение мезги из суспензии крахмала (К) производят на буратах с найлоновой сеткой. Разделение К и белка осуществляют на установке, состоящей из одной ступени

сепараторов и девяти ступеней гидроциклонов. После обезвоживания на центрифугах К высушивают в пневматич. сушилке с вертикальной трубой высотой 18,3 *м*. Зародыш используют для приготовления пищевого масла. После концентрирования глютена на сепараторах его обезвоживают на вакуум-фильтрах с шнуровым съемом. Глютен и мезгу сушат раздельно в барабанных сушилках, затем путем их смешения получают корм с разным содержанием белка. Уваренный экстракт используют для произ-ва антибиотиков и приготовления корма. Часть К служит сырьем для выработки патоки и глюкозы. Маточные р-ры и высокосахаренные сиропы являются сырьем для произ-ва технич. глюкозы. Нейтрализованные сиропы отфильтровывают на вакуум-фильтрах с предварительно нанесенным фильтрующим слоем. На з-де приготовляют различные виды модифицированных К и декстринов.

А. Жушман

9Н374. **Процесс клейстеризации крахмала.** Holló János, László Elemér, Szejtli József. A keményítő elcsirizesedésének folyamata. «Szeszipar», 1960, márc.-ápr., 21—24, 43, 44 (венг.; рез. нем., франц.).— Изучался процесс клейстеризации измерением зависимости поглощения света р-ром от т-ры (на фотометре Пульфриха). Началу необратимого набухания зерен при этом соответствует начало понижения прозрачности взвеси (проверено измерением величины зерен). Моменту необратимого диспергирования (начало резкого нарастания вязкости и кол-ва перешедшей в р-р амилозы) — минимум прозрачности. В дальнейшем прозрачность р-ра достигает исходной величины (момент клейстеризации) и при дальнейшем повышении т-ры повышается дальше. Повышение щелочности взвеси от 0 до 0,05 н. приводит к понижению т-ры начала необратимого набухания с 54,3 до 29,5° и т-ры начала пептизации с 72 до 49°. Предварительная термообработка крахмала при 180° в течение от 0 до 5 час. приводит к понижению т-ры начала необратимого набухания с 65 до 45° и т-ры начала пептизации — с 71 до ~47°. Обработка солодовым экстрактом приводит к понижению т-ры начала пептизации, не изменяя т-ру начала необратимого набухания зерен. Мелкие зерна крахмала, хотя имеют большую уд. поверхность, растворяются медленнее крупных. Авторы делят процесс клейстеризации крахмала на следующие фазы: обратимое поглощение воды, необратимое набухание, окончание растворения первой фракции амилозы, окончательная пептизация.

Г. Юдкович

9Н375. **Математическое изучение непрерывного процесса осахаривания крахмала.** Voicu Iuliu, Bădescu Radu. Studiul matematic al zaharificării continue a amidonului. (Bul. Inst. politehn. Jaşi», 1959, 5, № 3—4, 143—148 (рум.; рез. русск., франц.).—Перечислены некоторые методы осахаривания крахмала. Показано значение непрерывности этого процесса при осуществлении его солодовым диастазом. Приведены предварительные результаты математич. исследования такого процесса и в первую очередь теории движения частиц сырья в соответствующей аппаратуре. Приведены ф-лы и кривые, позволяющие судить о колич. и качеств. результатах отдельных этапов процесса осахаривания крахмала.

Д. Бронштейн

9Н376. **Влияние некоторых факторов на студнеобразование пектина из корзинок подсолнечника.** Стойков С. А., Крачанов Хр. Г., Люцканов Н. Влияние на някои фактори за желеобразуването на слънчогледов пектин. «Научни тр. Висш. ин-т хронит. и вкус. пром-ст-Пловдив», 1960, 7, 349—354 (болг.; рез. русск., нем.).—Исследовано влияние спирто- и водо-растворимых составляющих пектина (П) из корзинок подсолнечника на его способность к студнеобразованию. Установлено, что при удалении указанных составных частей способность к студнеобразованию П подсолнечника увеличивается в среднем на 10%. Изучено также влияние добавления к-т и изменения pH на процесс студнеобразования этого П. Для образца П со степенью этерификации 42,9% были найдены оптимальные пределы значения pH среды в процессе студнеобразования 1,4—1,8. Существует прямая зависимость между оптимальным значением pH для студнеобразования П подсолнечника и степенью его этерификации.

По резюме авторов

9Н377. **Производство пудинговой муки (пудингового крахмала) из картофельного крахмала.** Штыркова Е. А. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 9, 59—61.— Описана технологич. схема приготовления пудинговой муки из картофельного крахмала (Кр). Суспензию Кр 40° Бр. при 50° обрабатывают HCl (1,25% к весу Кр). По окончании р-ции к-ту нейтрализуют 10%-ным р-ром Na_2CO_3 до pH 6—6,5. Суспензию центрифугируют, осадок размешивают в воде и обезвоживают вторично, а затем высушивают в сушилках до влажности 16—18%. Сухую муку просеивают сначала через саржевое, а затем через шелковое сито и расфасовывают. Пудинговая мука должна давать клейстер с вязкостью 15—18 *спуаз*.

А. Жушман

9Н378. **Фракционирование пектина из корзинок подсолнечника по степени его этерификации.** Люцканов Н. Върху фракционирането на слънчогледов пектин. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст-Пловдив», 1960, 7, 361—364 (болг.; рез. русск., нем.).— Выполнены опыты фракционирования пектина из корзинок подсолнечника по методу Стойкова (РЖХим, 1959, № 3, 9944), основанному на разделении фракций, различающихся по степени этирификации. При этом получены две фракции со степенью этерификации 32,3 и 44,6%.

По резюме автора

9Н379. **Осаждение альгината натрия поливалентными комплексными соединениями кобальта.** Katsuura Kakuji, Suzuki Kae. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 2, 329—331, A18 (японск., рез. англ.).—Изучалась осаждаемость альгината натрия комплексными поливалентными солями кобальта в сравнении с другими осадителями: хлористым кальцием, диаминами и гексанолом. Осаждаемость определялась фотоколориметром и измерением вязкости р-ров, при их постепенном разбавлении. Результаты приведены в виде таблиц и кривых.

Н. Гильдебрандт

9Н380. **Способ сушки свекловичной стружки.** Клейнман М. С., Лыков М. В. Авт. св. СССР, 125514, 8.01.50.—Предлагается способ сушки свекловичной стружки в две ступени, отличающийся тем, что с целью ускорения процесса сушки совокупно применена вначале сушка во взвешенном состоянии при т-ре 400—600° со снижением влажности до 55%, затем последующая досушка в полувзвешенном состоянии на сетчатых полках сушилки при т-ре —150—300° со снижением влажности до 10% и последующее охлаждение током холодного воздуха до 16—18°. В качестве первой ступени применяется аэрофонтанная сушилка, где длительность процесса не превышает нескольких секунд, а для осуществления досушки рекомендуется сушилка с сетчатой поверхностью в кипящем слое с двумя температурными зонами; последующее охлаждение проводится в этой же сушилке также в кипящем слое. Потери сахара при сушке свеклы составляют, по указанию изобретателей, ⩽0,1—0,2% к весу свеклы.

Г. Бенин

9Н381. **Способ и устройство для очистки сахарного сока или растворов, содержащих сахар.** Větvička Jaroslav. Způsob a zařízení na čištění cukerných štav nebo kalových rotoků obsahujících cukr. Чехосл. пат. 89422, 15.04.59.—При очистке сахарных соков используется в качестве фильтрующего слой грязи (взмученной в спец. аппарате). Последний состоит из открытого кверху конич. сосуда, верхняя часть которого окру-

жена вторым сосудом цилиндрич. формы. Освобожденный от воздуха сырой сок самотеком через сопло тангенциально вступает в нижнюю узкую часть I сосуда, туда же подается известковое молоко. При интенсивном перемешивании сок насыщается известью до состояния, соответствующего т-ре и содержанию сахара в нем; при этом образуется осадок из осажденных и адсорбированных несахаров сока. Подъемной силой жидкости этот осадок образует во II сосуде взвешенный слой дисперсной грязи, служащий фильтром для проходящего снизу вверх сока. Слой грязи нарастает до толщины, соответствующей подъемной силе жидкости, после чего часть грязи падает на дно I сосуда. Процеженный через слой грязи сок поступает с верхней части II сосуда в сатуратор, где в противотоке отгазовывается CO_2. Отсатурированный сок поступает во II аппарат для выделения слоя дисперсной грязи, а затем на фильтр. Отфильтрованный сок подается на выпарку. Осевшая грязь из I и II аппаратов поступает в сборник, где перемешивается с теплой водой и поступает для отделения отмытой грязи в III аппарат. Промой поступает на приготовление известкового молока. Дана схема процесса. Е. Шнайдер

9Н382. **Способ выделения сахарозы из кормовой патоки.** Белова О. И., Блешинский С. В. Авт. св. СССР 129137, 1.06.60.—Предлагается способ выделения сахарозы из мелассы с применением этилового спирта и неорганич. к-ты, оличающийся тем, что с целью выделения сахарозы в кристаллич. виде и одновременного выделения кристаллов солей неорганич. к-т в р-р мелассы при т-ре 20° добавляют этиловый спирт в кол-ве ~12% по отношению к 50%-ной выкристаллизовываемой сахарозе, а также неорганич. к-ту в кол-ве, зависящем от качества перерабатываемой свеклы и условий ее переработки. После добавления спирта и к-ты массу перекачивают в кристаллизатор, где происходит кристаллизация с применением сахарной пудры в качестве затравки; отделение кристаллов сахарозы производят на центрифуге с ситами, имеющими 4536 *отв/см²*; маточник, полученный при центрифугировании сахара, для отделения солей неорганич. к-т фильтруют через фильтр-прессы. Регенерацию спирта из фильтрата производят путем отгонки в дистилляторе, а оставшийся р-р, содержащий сахар, используют для сбраживания. Приведена схема предлагаемого способа. Г. Бенин

См. также: Применение материалов, содержащих полисахариды, в бродильной пром-сти 9Н263. Комплексная переработка патоки 9Н266

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редакторы *А. А. Зиновьев, А. П. Хованская*

9Н383. **Обзор результатов исследований в области масел и жиров в Японии в 1959 г.** Комори С. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 8, 428—440 (японск.).—Обзор. Библ. 186 назв.

9Н384. **Просеивание в жировой промышленности с помощью звуковых колебаний.** Korda Pierre, Bulot Jacques. Tamisage par ondes sonores dans le domaine des corps gras. «Rev. franc. corps gras», 1960, 7, № 6, 319—329 (франц.).—Общетеоретические вопросы процесса просеивания сыпучих материалов. Классификация и характеристика существующих типов просеивающих машин (ПМ). ПМ, работающие под действием звуковых колебаний, и основные особенности их конструкции. Зависимость степени очистки материала от длины просеивающей поверхности и влияние ширины ее на производительность ПМ. Преимущества ПМ, работающих под действием звуковых колебаний, перед обычными ПМ (в отношении забивки сит, размеров просеивающей поверхности, величины потребляемой энергии и степени очистки просеиваемого материала). Опыты применения ПМ для отсеивания мучнистой мелочи арахиса перед пуском его в произ-во. Исследование процесса отсеивания этой мелочи в зависимости от величины ее частиц, их масличности и кислотности масла в них. Сравнительная эффективность этого процесса по выходу арахисового масла (сырого и рафинированного) при прессовом и экстракционном способах его извлечения. Целесообразность применения упомянутых ПМ для очистки масличных семян перед их складированием. Г. Фрид

9Н385. **Регулирование содержания свободных жирных кислот в масле рисовых отрубей. II. Увеличение кислотного числа при хранении рисовых отрубей.** Kimura Gorō. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1959, 8, № 9, 383—386 (японск.).—Для выяснения влияния условий хранения рисовых отрубей и влияния этих условий на разложение липазы (Л), изучали зависимость устойчивости Л от т-ры, действия газов, влажности, освещенности, плотности укладки и др. Установлено, что скорость инактивации Л в зависимости от различных условий уменьшается в следующей последовательности: окись углерода на свету, окись углерода в темноте, водород на свету, водород в темноте, а также все подобные газы оказывают разрушающее влияние на Л. Влияние кислорода, азота, углекислого газа не отмечено. Хлор полностью разрушает Л. В обычных атмосферных условиях влияния на активность Л различной степени освещенности почти не обнаружено. Найдено, что при содержании воды 15—20% инактивация Л происходит в максим. степени. Указано, что активность Л начинает проявляться с начала очистки риса. Часть I см. РЖХим, 1960, № 18, 74983. Ю. Жмакин

9Н386. **Экстракция оливкового масла ацетоном из влажных маслин.** Foresti B., Giuffrida A. Estrazione dell'olio dalle sanse umide con acetone. «Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici», 1960, 37, № 4, 141—144 (итал.).—При экстракции влажных маслин ацетоном получили масло с низкой кислотностью и высокой степени чистоты. Для экстракции необходим больший объем р-рителя, чем при экстракции бензином. Потери ацетона значительно уменьшаются при переработке больших кол-в материала. А. Верещагин

9Н387. **Экстракция соевого и хлопкового масел.** Arnold Lionel K., Choudhury R. Basu Roy. Extraction of soybean and cottonseed oil by four solvents. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 9, 458—459 (англ.).—Содержание *н*-гексана (I) в промышленном I, применяемом для экстракции растительных масел, бывает в пределах 60—80%. К примесям промышленного I относятся метилциклопентан, метилпентан и бензол. Исследовалась скорость экстракции и качество получаемого масла из сои и хлопчатника с применением чистого I, чистого бензола (II), высокой чистоты I и технич. I. Экстракции подвергали сырой лепесток при т-ре 57—60° в камере диам. 50,8 *мм* и высотой 304,8 *мм* при подаче такого кол-ва р-рителя, чтобы в 1 мин. получалось 10 *мл* мисцеллы. Экстракция соевого лепестка чистым I протекает медленнее, чем высокой чистоты I и чем технич. I, а чистым II много интенсивнее, чем другими р-рителями. Экстрагируемость хлопкового лепестка такая же. Лучшее по цветности и другим показателям соевое масло получено при применении чистого I. Масло, извлеченное II, имеет наибольшую цветность и наименьшее содержание нейтр. жира. Полученные данные верны только для условий экстракции, описанных выше. В. Белобородов

9Н388. **Применение сепараторов на масло-заводах.** Veto Szilárd. Szeparátor használata a növényolajiparban. «Olaj, szappan, kozmetika», 1960, № 2, 77—81 (венг.; рез. нем., русск.).—Изложены результаты про-

изводственных опытов и ряд предложений автора по применению суперцентрифуги марки «Зенит» (6700 об/ /мин) в качестве сепаратора в разных производственных процессах. Опыты по полировочной фильтрации, по обезвоживанию масла (до $< 0,2—0,6\%$), как и по отделению остатков мыла после нейтр-ции масел не дали положительных результатов. Сообщается о хороших результатах при отделении фузов прессового соевого масла, со снижением содержания лецитина в нем от 0,84—1,25% до 0,17—0,36%. Однако выделение фузов из соевого масла, полученного экстракцией, не удалось. Приведены схема и описание проекта непрерывно действующей установки для отделения фузов. С. Розенфельд

9Н389. **Заводская установка для производства касторового масла в Мельбурне.**— Melbourne plant to process castor oil. «Chem. Process.», 1960, **13**, № 8, 29, 31, 33 (англ.).—Приводится несколько фотографий установки и отдельных ее узлов, а также весьма краткое описание установки, предназначенной для переработки (дегидратации) касторового масла. Б. Хавкина

9Н390. **Растительные масла Саскачевана.** Craig B. M. Saskatschewan vegetable oils. «Chem. Canada», 1960, **12**, № 8, 37 (англ.).—Производство и анализ льняного, рапсового и сафлорового масла в Саскачеване. Газо-жидкостная хроматография для анализа рапсового масла. Г. Молдованская

9Н391. **Изыскание новых масел, имеющих промышленное значение. II. Масла с высоким йодным числом.** Earle F. R., McGuire T. A., Mallan Jean, Bagby M. O., Wolff I. A., Jones Quentin. Search for new industrial oils. II. Oils with high iodine values. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, **37**, № 1, 48—50 (англ.).—Исследовались масла семян 15 растений в сравнении с льняным маслом (далее последовательно указаны: название растения, содержание масла в %, йодное число, число омыления, $n^{40}D$, содержание линоленовой, линолевой и олеиновой, насыщ. к-т в %, время высыхания в час.): *Cruciferae, Hesperis matronalis,* 32; 186; 186; 1,4737; 46; 21; 26; 3; 3; *Matthiola bicornis,* 29; 196; 192; 1,4748; 59; 9; 20; 8; 25; *Euphorbiaceae* Euphorbia marginata, 32; 198; 185; 1,4761; 57; 14; 17; 8; 2,5; *Euphorbia heterophylla,* 37; 200; 188; 1,4754; 55; 22; 10; 8; 2,5; *Labiatae Majorana hortensis,* 40; 199; 188; 1,4753; 55; 20; 16; 5; 2,2; Monarda fistulosa, 32; 210; 192; 1,4756; 58; 18; 19; 0; 2,1; *Nepeta mussinii,* 25; 200; 184; 1,4749; 55; 18; 17; 6; 1,8; *Ocimum basilicum,* 24; 191; 188; 1,4742; 50; 22; 15; 8; 2,1; *Perilla frutescens,* 42; 189; 185; 1,4734; 55; 11; 21; 9; 2,8; *Salvia columbariae,* 34; 198; 188; 1,4748; 56; 16; 18; 5; 2,8; *Satureja hortensis,* 42; 214; 184; 1,4765; 62; 18; 12; 4; 2,2; *Thymus vulgaris,* 37; 208; 189; 1,4772; 62; 13; 18; 3; 2,2; *Linaceae Linum usitatissimum,* 40; 184; —; —; 49; 14; 22; 11; 3,0. Все исследуемые образцы по своим свойствам или равны, или лучше льняного масла и могут быть рекомендованы для применения, если их получение более экономично. Часть I см. РЖХим, 1960, № 22, 90192. Г. Молдованская

3Н392. **Величина показателей и физико-химических констант итальянских и импортных оливковых масел в 1959—1960 гг. Сообщение I.** Garoglio P. G., Stefanelli S. Raccolta degli indici e delle costanti chimico-fisiche di olii di oliva italiani ed esteri prodotti nella campagna 1959—1960. (Primo contributo). «Olearia», 1960, 14, № 3, 91—96 (итал.; рез. франц., англ., нем.).— Приведены значения кислотного числа, показателя преломления, йодного числа, цветных р-ций на посторонние примеси, спектрофотометрич. констант в УФ-свете для натуральных и рафинированных оливковых масел из Италии (90 образцов), а также из Греции, Ливии, Испании, Туниса и Аргентины. А. Верещагин

9Н393. **Изомеризация жиров и масел. I. Изомеризация соевого масла в присутствии пентакарбонила железа в качестве катализатора.** Hashimoto Tetsutaro, Shiina Hisako. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 2, 79—83 (японск.).—Изучалась при различных условиях р-ция изомеризации соевого масла с применением пентакарбонила железа в качестве катализатора. По мере повышения т-ры р-ции и увеличения кол-ва катализатора, наблюдалось увеличение выхода изомеризованных к-т, при максимуме выхода их 30%. При продолжении нагревания наблюдалось уменьшение кол-ва возникавших к-т. Отмечается повышение кислотного числа масла при повышении т-ры и при увеличении содержания катализатора. ИК-спектры продуктов р-ции показали наличие сопряженных двойных связей типа *цис-транс* и *транс-транс* и несопряженных двойных связей типа *транс.* Выход изомеризованных к-т в этом случае был выше, чем при щел. изомеризации. Р-ция изомеризации свободных жирных к-т протекает менее активно, чем нейтр. жиров. Ю. Жмакин

9Н394. **Определение остатков диазинона в оливковом масле.** Doretti Mirella. Determinazione di residui di diazinone nell'olio di oliva. «Rend. Ist. super. sanità», 1960, **23**, № 3—4, 294—300 (итал.; рез. англ.).— Для определения остатков диазинона (I) в оливковом масле I экстрагируют из р-ра масла в гексане с помощью бромистоводородной к-ты и гидролизуют I при слабом нагреве. Образующийся H_2S поглощают ацетатом Zn в р-ре и определяют с HCl — *n*-аминодиметиланилином. Конц-ию образующегося метиленового синего определяют спектрофотометрически при 670 *мμ*. С помощью данного метода в 20 *г* масла можно определить содержание 0,5 *мг/кг* I, а в 50 *г* масла — 0,2 *мг/кг* I. А. Верещагин

9Н395. **Глицеридная структура жиров.** Youngs C. G. Glyceride structure of fats. «J. Amer. Oil Chemists Soc.», 1959, **36**, № 12, 664—667 (англ.).—Обсуждение, посвященное сутуктуре глицеридов растительных и животных жиров. Принято, что распределение кислотных радикалов в молекулах глицеридов осуществлено статистически и в ряде случаев ограничено влиянием некоторых условий и процессов, в частности последующей внутримолекулярной переэтерификацией с преимущественным образованием 1—2 глицеридов. Эти положения подтверждены ссылками на 17 литературных источников. Изложенные выводы основаны на анализе продуктов, образующихся при расщеплении жиров липазой и на сравнении этих эксперим. данных с данными, получаемыми теоретич. расчетом. В. Мазюкевич

9Н396. **Структура некоторых опок Поволжья и применение их для очистки растительных масел.** Слисаренко Ф. А., Тимофеева Е. М. В сб. «Природн. минеральн. сорбенты». Киев, АН УССР, 1960, 252—261.— Для промышленной рафинации касторового масла предложено применять опоки Поволжья: воскресенскую 52, каменноярскую 121, березняковскую 54, приволжскую 11, хватовскую 10 и саратовскую 108, не уступающие по своей активности применяемым привозным отбеливающим землям. Найдено, что наибольшей адсорбционной способностью при очистке проявляют опоки, имеющие больший объем пор с переходным размером. Между фактором обесцвечивания, объемом переходных пор и эффективным объемом существует линейная зависимость. Г. Молдованская

9Н397. **Рафинация масел путем отгонки свободных жирных кислот и происходящей одновременно дезодорацией.** Bloemen Ir. F. Raffinage des huiles par distillation neutralisante et désodorisation combinées. «Rev. franc. corps gras», 1960, **7**, № 5, 255—261. Discuss., 261—262 (франц.).—Метод заключается в отгонке перегретым паром свободных жирных к-т и обусловливающих запах примесей, вместо удаления к-т посредством обработки масел (М) р-рами щелочей. Отмечено, что одновременно с понижением свободной кислотности достигается и дезодорация М. Указано на более высокие выходы рафинированных М и лучшее качество реге-

нерированных жирных к-т (они содержат до 5—10% М). Недостаток метода: необходимость при отбелке М применять более значительные кол-ва отбеливающих земель по сравнению с отбелкой нейтрализованных щелочами М. Из М, полученного из испорченных семян или семян более позднего сбора, методом нейтрализующей перегонки не удается получить М высокого качества. Нейтрализующая перегонка осуществлена на колонном аппарате, конструкция которого описана. Е. Смольянинова

9Н398. **Содержащиеся в малых количествах составные части оливкового масла.** Vitagliano M. I costituenti minori dell'olio di oliva. «Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici», 1960, 37, № 4, 136—140 (итал.).—Содержание углеводородов в составе неомыляемых оливкового масла достигает 65%, а в масле 173—765 *мг%* углеводородов, в том числе 125—705 *мг%* сквалена. Содержание стеринов в оливковом масле достигает 104—254 *мг%*. Т-ра плавления смеси ацетатов стеринов 117,6—119,7° значительно отличается от т-ры плавления ацетатов стеринов других растительных масел и холестерина, что позволяет с помощью этой характеристики обнаруживать фальсификацию оливкового масла. Содержание фосфатидов в масле составляет 0—13,5 *мг%*, хлорофилла 0,0—9,7 *мг/кг*, каротиноидов 58—956 γ/100 *г*, каротина 33—369 γ/100 *г* масла. Масло содержит также жирные спирты (главным образом миристиловый спирт) и смолы. Содержание к-т с сопряженными двойными связями в натуральном оливковом масле может достигать 0,2%, линолевой к-ты 4,1—10,4% и линоленовой к-ты 0,5%. При задержке сбора урожая содержание линолевой к-ты, фосфатидов и токоферолов возрастает, а содержание линоленовой к-ты, насыщ., ненасыщ. углеводородов, хлорофилла и каротиноидов уменьшается. А. Верещагин

9Н399. **Получение пищевого жира гидролизным методом.** Волков К., Гомонов В., Парасунько Е. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 3, 48.—При вытапливании жира из мездры обычным способом на Пермском мясокомбинате выход готовой продукции от веса сырья составлял 43—45%, при гидролизном способе он повысился до 52—60%. 100 *кг* говяжьего или свиного сырья измельчают на волчке с диаметром отверстий решетки 3—5 *мм* и загружают порциями по 30—35 *кг* с промежутками в 5 мин. в котел с 50 *л* 1,5%-ного р-ра соды. При перемешивании доводят массу в котле до т-ры 95—100° и выдерживают 50 мин. при т-ре 85°. После прекращения подачи пара масса отстаивается в течение 10—15 мин., затем сливают водн. слой, а жир промывают, добавляя 30—40% воды. Промытый жир подогревают до 95° и пропускают через сепаратор. В. Мазюкевич

9Н400. **Изучение жира рыбы** ***Beryx splendens*** Lowe. Tsuyuki Hideo, Naruse Uhei, Matsumoto Taro. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1960, 9, № 4, 197—200 (японск.).—Изучали состав жира, выделенного из рыбы. В 1 *г* мяса рыбы найдено (в *мг*) жиров, растворимых в ацетоне 55,1, лецитина 2,3, кефалина 0,3, фосфолипидов, производных сфингозина 0,4. Растворимые в ацетоне жиры содержат 0,94% неомыляемых в-в, которые содержат 19,67% стеринов. В составе растворимого в ацетоне жира найдено к-т в процентах насыщ. 22,52 (миристиновой 1,27, пальмитиновой 10,55, стеариновой к-ты 6,29, арахиновой к-ты 2,86 и бегеновой к-ты 0,56) и ненасыщ. к-т 77,48. В их составе: C_{14} 0,08%; C_{16} 8,90%; C_{18} 26,57%; C_{20} 26,57%; C_{20} 24,54%; C_{22} 13,12%; C_{24} 4,27%. Ю. Жмакин

9Н401. **Жир из яичной массы морского зайца** ***Aplysia Kurodai*** **и его неомыляемые вещества.** Tanaka Tatsuo, Toyama Yoshiyuki. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 831—832, A59 (японск., рез. англ.).—Определены характеристики жира, экстрагированного из яичной массы морского зайца. Выделенные стерины содержат главным образом холестерин. Содержание $\Delta^{5,7}$-стерина < 1%. Б. Хавкина

9Н402. **Изменения УФ-спектров при самоокислении жиров убойных животных.** Mirna A. Über Veränderungen der UV-Spektren bei Schlachtfetten während der Autoxydation. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 7, 577—579 (нем.; рез. англ., франц., русск.).—Исследованы изменения УФ-спектров говяжьего (ГЖ) и свиного жира (СЖ) в процессе их самоокисления (в отсутствие света при 50°) и при обработке отбельными землями (3%, 90°, 15 мин.). Показано, что: 1) УФ-спектры самоокисленных ГЖ и СЖ имеют характерные отличия; у ГЖ сначала наблюдается некоторое снижение E_{268} в результате воздействия кислорода воздуха на конъюгированные жирные к-ты, а в дальнейшем, по достижении перекисного числа (ПЧ) в пределах 30—60, происходит увеличение E_{268}, по-видимому, вследствие абсорбции вторичных продуктов окисления. У СЖ, наоборот, E_{268} непрерывно повышается с увеличением ПЧ и между этими величинами наблюдается почти линейная зависимость; 2) величина T, равная 100 $[E_{268} - {}^{1}/_{2}(E_{264} + E_{272})]$, изменяется следующим образом: у нерафинированного ГЖ при увеличении ПЧ от 0,6 до 71,2 она снижается от 14,4 до 0,8, а у нерафинированного СЖ при увеличении ПЧ от 0 до 220 она повышается от 0,5 до 1,3. При указанных изменениях ПЧ величина T у ГЖ, подвергнутого обработке отбельной землей, снижается от 12,1 до 6,5, а у отбеленного СЖ она повышается от 1,7 до 6,2; 3) у сильно окисленного ГЖ обработка отбельной землей не вызывает увеличения поглощения в триеновой и тетраеновой областях. Г. Фрид

9Н403. **Полярографическое изучение веществ, образующихся при самоокислении лярда.** Kuta E. J., Quackenbush F. W. The formation of polarographically reducible substances in autoxidizing lard. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 3, 148—151 (англ.).—Полярографическое изучение лярда, подвергавшегося самоокислению в течение различных промежутков времени и при различных т-рах, показало наличие в окисленном лярде трех типов первичных перекисей. Наличие антиоксидантов (пирокатехин. токоферол) и синергистов (аскорбиновая, лимонная и фосфорная к-ты) не изменяет характера перекисей. А. Зеленецкая

9Н404. **Карбонильные соединения в процессе порчи масел.** Kumazawa Hisashi. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1960, 9, № 3, 147—151 (японск.).—Исследовано, в каких кол-вах возникают при окислении хлопкового (ХМ) и соевого масла (СМ) летучие карбонильные соединения (КС), изменение соотношения между содержанием насыщ. и ненасыщ. КС, а также влияние конденсации летучих КС на процесс окисления указных масел. Установлено, что в начальный период порчи СМ образуются почти исключительно насыщ. КС, а у ХМ при этом образуются насыщ. и ненасыщ. КС, примерно в одинаковых кол-вах. В ходе дальнейшего окисления у обоих видов масел насыщ. и ненасыщ. КС образовались в отношении 70 : 30. При разложении СМ кол-во летучих КС увеличивалось с течением времени, а у ХМ — почти не изменялось. Отмечено, что даже в небольших кол-вах летучие КС оказывают довольно большое влияние на процесс окисления масел; летучие КС, образующиеся в первоначальный период окисления масла, оказывают такое же большое влияние на ход процесса, как и образующиеся при значительной степени завершенности процесса. Ю. Жмакин

9Н405. **Влияние воды на разложение перекисей, образующихся при порче жиров.** Bitō Tadaaki. «Абура кагаку, Yakagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1959, 8, № 11, 545—546 (японск.).—Результаты опытов для выяснения влияния воды (~2%) на устойчивость жиров и масел при хранении. Опыты проводили при

применении одинаковых катализаторов и антиоксидантов. Исследуемый жир выдерживали при 70° в пробирках диам. 0,3 *см*, слоем в 2,5 *см* и исследование на содержание перекисей проводили через 15 и 30 мин. по методу Вилера. Результаты показали, что при добавлении сернокислого железа и без него уменьшение перекисного числа происходит быстрее в присутствии воды, затем наблюдается некоторая стабилизация. Опыты проводились с льняным, кунжутным, хлопковым, рапсовым, кукурузным маслами и рыбьим жиром. Приведены графики. Ю. Жмакин

9Н406. **Использование противоокислителей типа окситолуолбутилата при хранении оливкового масла прессования.** Petruccioli Giovanni, Amicucci Ugo. L'uso degli antiossidanti del tipo BHT nella conservazione degli olii di oliva di pressione. «Olii miner., grassi e saponi., colori e vernici», 1960, 37, № 9, 369—380 (итал.).—К оливковому маслу (М) прессования прибавляли в качестве противоокислителя 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (I) в кол-ве 15; 22,5 и 30 *мг*%. После прибавления I М сохраняли в темноте или на рассеянном свету в открытом или закрытом сосуде в течение 210 дней и через каждые 15 дней определяли кислотное число, показатель преломления, йодное число, число омыления и перекисное число, снимали УФ-спектры, осуществляли р-цию Крейса, а также проводили органолептич. оценку М. Перечисленные показатели в контрольных образцах М, не содержавших I, повышались быстрее, чем в присутствии I. При отсутствии I к концу периода хранения в М наблюдалась порча. Оптимальным содержанием I для предотвращения порчи М была доза 22,5 *мг*%. Порча М усиливалась при повышении т-ры воздуха, доступа кислорода и интенсивности света. В присутствии I тормозилось образование летучих жирных к-т, а величина перекисного числа была неизменно ниже 20, то есть ниже допустимого порога. Библ. 70 назв. А. Верещагин

9Н407. **О консервировании свиного жира.** Melichar M., Malý J. Příspěvek ke konservaci vepřového sádla. «Farmácia (ČSR)», 1959, 28, № 12, 364—367 (чешск.).—Результаты изучения антиокислительного для жиров действия бензойной смолы, тополевых почек и прогалина. Приведены данные сравнительной устойчивости образцов натурального свиного и консервированного жиров указанными выше антиоксидантами (А) и совместимости с ними некоторых лекарств. Приведен график зависимости перекисных чисел от времени хранения исходного и содержащих А свиных жиров при обычной т-ре. Из графика видно, что А можно расположить в следующем порядке: бензойная смола, тополевые почки, прогалин. Указано, что консервирующие в-ва необходимо выбирать в соответствии с составом подлежащей изготовлению мази, а также учитывать совместимость А с обычно употребляемыми лекарствами. Поэтому часто приходится отказываться от некоторых хороших А, как, напр., от прогалина. Тополевые почки в некоторых случаях являются хорошей заменой для менее интенсивно действующей бензойной смолы. Н. Куприянова

9Н408. **Упрощенный аппарат для определения стабильности масла.** Kumazawa Hisashi. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1959, 8, № 9, 405—407 (японск.).—Вместо ранее применявшегося дорогостоящего аппарата, автор предложил простой прибор для аэрации при определении стабильности масла. Приведены схема и описание прибора. Ю. Жмакин

9Н409. **Исследование порчи масел, нагревавшихся при обжарке. I. Ускоренная порча жареных продуктов, вызванная прогорклостью масла.** Kumazawa Hisashi. «Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 7, 380—383 (японск.; рез. англ.).—Результаты изучения ускоренной порчи жареного картофеля в хлопковом масле, различной степени прогорклости. По своей стабильности масло делилось: на непрогорклое (НГ), слабо прогорклое (СГ) и весьма прогорклое (ВГ). Жареные кусочки картофеля хранили при 15 и 40° в течение 30 дней, измеряя периодически изменения перекисных и карбонильных чисел, а также изменения содержания конъюгированной диеновой к-ты. Найдено, что с НГ маслом кусочки картофеля стабильны и показали лишь незначительную разницу при 15 и 40°. С СГ и ВГ маслом кусочки картофеля показали заметную зависимость от т-ры хранения (15 и 40°). Сделан вывод, что порча жареных продуктов сильно ускоряется испорченными маслами, независимо от степени их порчи. Э. Симановская

9Н410. **К вопросу о количественной характеристике радикальной селективности при гидрировании жиров.** Тютюнников Б. Н., Высоцкий С. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 4, 25—29.—Обсуждение вопроса о характеристике двух видов радикальной селективности при гидрировании жиров: суммарной селективности и частной селективности. Установлено, что при гидрогенизации подсолнечного масла, при нормальном давлении радикалы линолевой к-ты насыщаются водородом по нулевому порядку, а не по первому; степени указанных селективностей являются переменными на протяжении всего процесса. Н. Близняк

9Н411. **Глицеридная селективность гидрогенизации жиров и ее количественная оценка.** Якубов М. К. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 9, 22—25.—Сформулировано понятие о глицеридной селективности гидрогенизации жиров. Для расчета глицеридной селективности, лучше отображающей ход процесса гидрогенизации глицеридов, чем радикальная селективность, предложены ф-лы. К. Склобовский

9Н412. **Очистка масел и селективная гидрогенизация. Пищевая ценность жиров.** Kellens E. Considérations sur le raffinage, l'hydrogénation sélective et la valeur alimentaire des corps gras. «Rev. ferment. et inds aliment.», 1960, 15, № 2, 43—52 (франц.).—Кратко изложены методы очистки масел (удаление слизистых в-в, нейтр-ция, отбелка и дезодорация). Более подробно описаны условия селективной гидрогенизации жиров. Показано влияние конц-ии H_2, растворенного в жире, на селективность гидрогенизации. Указано, что при небольшой конц-ии H_2 гидрируются преимущественно наиболее реакционноспособные высоконепредельные к-ты, при еще более низкой конц-ии H_2 проходят главным образом процессы изомеризации (миграция двойных связей). В присутствии достаточного кол-ва Ni давление H_2 способствует улучшению селективности процесса. Наоборот, при небольшом содержании Ni давление H_2 ухудшает селективность. Высокая т-ра способствует *транс*-изомеризации непредельных к-т. Уменьшение диаметра реакционного сосуда способствует повышению селективности процесса. Е. Смольянинова

9Н413. **Изучение реакций гидрирования природных жиров и их простейших синтетических аналогов — эфиров высокомолекулярных жирных кислот.** Голодова Л. С., Сокольский Д. В. «Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР», 1959, 5, 36—43.—Изучено влияние конц-ии гидрируемых в-в, т-ры и кол-ва катализатора на скорость р-ции и потенциал катализатора (ПК) при гидрировании природных жиров, масел и эфиров высокомолекулярных ненасыщ. к-т. Исследованы метиловые эфиры олеиновой и линолевой к-т и масел различного жирнокислотного состава (касторовое, персиковое, хлопковое и льняное масло). Гидрирование проводили при 60°, в р-ре этилового спирта, в присутствии Ni-катализатора, полученного выщелачиванием из 33% Ni-Al-сплава. Показано, что изменение кинетич. или потенциальных кривых отражают последовательность насыщения масел или эфиров с различным жирнокислотным составом. Более непредельные ком-

поненты гидрируются в первую очередь и при более низком значении ПК, менее непредельные во вторую очередь при значении ПК близким к обратимому (700 *мв*). По изменению величины ПК можно судить о составе исследуемого жира. Скорость р-ции пропорциональна кол-ву катализатора. Смещение ПК в анодную сторону от обратимого водородного значения тем значительнее, чем выше содержание непредельного компонента. Н. Близняк

9Н414. **Гидрогенизация смесей свободных жирных кислот и эфиров.** Hashimoto Tetsutaro, Tsuchiya Tomotaro. «Абура кагаку, **Yukagaku**, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 2, 83—87 (японск.).— 1. Исследована скорость гидрогенизации при 180° и обычном давлении смесей: метилового эфира олеиновой к-ты (I) и эруковой к-ты, I и линолевой к-ты, I и линоленовой к-ты, линолевой к-ты и метилового эфира линолевой к-ты, линоленовой к-ты и метилового эфира линоленовой к-ты. Обнаружено, что гидрогенизация свободных жирных к-т происходит более активно, чем эфиров, однако отличается при различных комбинациях жирных к-т. 2. При гидрогенизации смеси I и эруковой к-ты процесс протекает значительно быстрее у эруковой к-ты. 3. При гидрогенизации смеси I и линолевой к-ты обнаружено, что хотя процесс протекает быстрее у линолевой к-ты, но в отличие от олеиновой к-ты селективная гидрогенизация линолевой к-ты происходит только на начальной стадии р-ции. С уменьшением содержания линолевой к-ты в фракции жирных к-т селективность переставала проявляться и кол-во насыщ. жирных к-т в эфирной фракции возрастало. 4. При гидрогенизации смеси I и линоленовой к-ты процесс проходил более активно во фракции жирной к-ты, причем эта разница более ярко выражена, чем в 1-й, 2-й и 3-й р-циях, описанных в 1-м, 2-м и 3-м пунктах. 5. При гидрогенизации смеси линолевой к-ты и метилового эфира линолевой к-ты процесс происходит быстрее у свободной жирной к-ты, но разница в гидрогенизации к-ты и ее смеси с эфиром была незначительной. 6. При гидрогенизации смеси линоленовой к-ты и ее метилового эфира процесс проходил у эфира быстрее, чем у жирной к-ты. Ю. Жмакин

9Н415. **Гидрогенизация метилолеата в растворителях.** Cousins E. R., Feuge R. O. Hydrogenation of methyl oleate in solvents. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 9, 435—438 (англ.).—Исследовалось влияние р-рителей этанола, гексана, *н*-дибутилового эфира, уксусной к-ты на скорость гидрогенизации (Г), *транс*-изомеризацию и на образование изомеров положения при Г метилолеата [ИЧ 83,0, содержание линолеата 0,13%, *транс*-изомеров 0,1%]. Условия Г — атмосферное давление, 30°, 425 *мл/мин*. Г водородом проводилась в присутствии скелетного Ni и Pd/C. Установлено, что при применении р-рителя скорость возрастает в 3—11 раз, причем нулевой порядок р-ции не меняется. Кол-во *транс*-изомеров растет как с увеличением полярности р-рителя, так и с увеличением активности Ni. Характерное для повышенных т-р *цис-транс*-отношение 1 : 2 достигнуто только с Pd в этаноле и Pd и Ni без р-рителя. Применение Ni высокой активности и р-рителя существенно увеличивает миграцию двойных связей, т. е. приводит к возникновению изомеризованных к-т. Влияние Pd на этот процесс несколько ослабляется в присутствии р-рителя. К. Склобовский

9Н416. **Получение докозеновой кислоты гидрогенизацией метилового эфира клупанодоновой кислоты.** Hashimoto Tetsutaro, Tsuchiya Tomotaro. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1959, 8, № 11, 536—539 (японск.).—Твердую докозеновую к-ту, полученную гидрогенизацией метилового эфира клупанодоновой к-ты, окисляли перманганатом калия и изучали образовавшиеся соединения. Установлено, что в продуктах окисления находятся одноосновные к-ты, в том числе и незначительное кол-во к-т ниже C_3, но главным образом к-ты C_3 — C_{16}. Обнаружено присутствие пропионовой, энантовой и стеариновой к-т. Двухосновные к-ты представлены главным бразом к-тами с радикалами C_{14}—C_{19} и содержали некоторое кол-во к-т выше C_{19}. Обнаружены янтарная, субериновая, гептадекаметилендикарбоновая к-ты. Полученные результаты показывают, что в составе метиловых эфиров докозеновых к-т, полученных гидрогенизацией клупанодоновой к-ты, находятся следующие к-ты $CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_{17}COOH$, $CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_{13}COOH$, $CH_3(CH_2)_{12}CH{=}CH(CH_2)_6COOH$, $CH_3(CH_2)_{16}CH{=}CH(CH_2)_2COOH$. Указано на возможность перемещения двойных связей в процессе гидрогенизации, а также на неодинаковую активность различных двойных связей в метилклупанодате. К. Жмакин

9Н417. **Превращение липоидов в метиловые эфиры жирных кислот.** Luddy Francis E., Barford R. A., Riemenschneider R. W. Direct conversion of lipid components to their fatty acid methyl esters. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 9, 447—451 (англ.).—Метиловые эфиры холестерина, фосфолипидов и глицерина получают с хорошим выходом при 5-минутном кипячении в присутствии CH_3ONa или CH_3OK и абс. CH_3OH, применяя петр. эфир (т. кип. 40—55°) в качестве р-рителя. Метилирование жирных к-т с помощью абс. CH_3OH, содержащего 4% конц. HCl или H_2SO_4, и CH_2N проходит с колич. выходом. Очищают эфиры от неомыляемых продуктов абсорбционной хроматографией на кремневой к-те (I). Для получения I нужной активности нагревают ее 2 часа при 100° и оставляют на 12 час. в эксикаторе, на дно которого помещают 4 вес.% воды. Хроматографируют 10—50 *мл* неочищ. эфиров в р-ре 10 *мл* петр. эфира на 10 *г* I, вымывая посредством 300 *мл* петр. эфира, содержащего 1% эфира. Г. Молдованская

9Н418. **Очистка глицериновой воды при помощи ионообменных смол.** Nozaki Masashi, Ishiwata Takashi. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 1, 44—48 (японск.).—Указано, что при рафинации глицерина с применением ионообменных смол был получен продукт со значительно более высокой степенью чистоты, чем при применявшемся ранее методе дистилляции. Новый способ является также более экономичным. Ю. Жмакин

9Н419. **Комплексы мочевины. Получение олеиновой кислоты из жирных кислот арахисового масла.** Khan N. A. Complexes de l'urée. Préparation d'acide oléique a partir des acides gras de l'arachide. «Oléagineux», 1960, 15, № 3, 155—158 (франц.).—Описаны две разновидности метода выделения олеиновой к-ты через комплексы с мочевиной из жирных к-т арахисового масла с йодным числом 92,4, числами Рейхерта — Мейссля 0,35, Поленске 0,24, кислотным 0,82, омыления 189,9, d^{32} 0,9241; неомыляемых 0,41%. Выделена *цис*-олеиновая к-та в кол-ве 10,5%. Е. Смольянинова

9Н420. **Инструментальные методы анализа масел и жиров.** De Francesco F. Le ricerche strumentali nelle analisi degli oli e dei grassi. «Olearia», 1960, 14, № 4, 142—145 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Обзор: применение спектрофотометрии в анализе жиров и масел. Устройство применяемых приборов, светофильтры, фотоэлементы и фотоумножители, прямое измерение поглощения, регистрация спектров поглощения на бумажной ленте. А. Верещагин

9Н421. **Хроматография в области жиров.** Hara Ichirō. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1958, 8, № 12, 616—620 (японск.).—Обзор методов хроматографии с применением колонок для изучения жировых в-в, выделенных из бычьей печени и яичного желтка в целях идентификации кардиолипина, фосфатидилэтаноламина, гликольлецитина, ино-

зитфосфолипида, ацетилфосфолипида (плазмалогена) и др. Ю. Жмакин

9Н422. Газо-жидкостная хроматография жирных кислот, содержащих сопряженные двойные связи. Daniels N. W. R., Richmond J. Wendy. Gas liquid chromatography of conjugated fatty acids. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4731, 55—56 (англ.).—Смесь метиловых эфиров жирных к-т, полученных омылением пшеничного масла, подвергали газо-жидкостной хроматографии на колонке с инфузорной землей, пропитанной полиэтиленгликольадипинатом. Аналогичной процедуре подвергали смесь метиловых эфиров тех же к-т, подвергнутых щел. изомеризации. Положение пиков насыщ. к-т в обоих случаях было одинаковым, в то время как пики, соответствующие линолевой и линоленовой к-там, после изомеризации были сдвинуты в сторону бо́льших объемов, что давало возможность полностью разделить насыщ. и ненасыщ. к-ты. Подчеркивается, что в целях устранения возможности смещения пиков ненасыщ. к-т, вследствие изомеризации следует использовать мягкие условия при омылении жиров, содержащих такие к-ты. Г. Елькин

9Н423. Применение газо-жидкостной распределительной хроматографии для количественного определения моноглицеридов. McInnes A. G., Tattrie N. H., Kates M. Application of gas-liquid partition chromatography to the quantitative estimation of monoglycerides. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 1, 7—11 (англ.).—Описаны результаты колич. определения аллиловых эфиров (АЭ) различных жирных к-т C_8—C_{18} методом распределительной газо-жидкостной хроматографии на хроматографе системы «Подбильняк» [240°, колонка *l* 122 *мм*, *d* 4 *мм*, набивка 12 *г* «целита» 545, пропитанного «Apiezon M» (4 : 1 по весу) детектор — по теплопроводности]. Газ-носитель — гелий; образец вводят пипеткой в кол-ве 2—20 *μл*. В качестве внутреннего стандарта применяют известное кол-во метилмиристината или метиллаурината, так как трудно ввести точное кол-во АЭ. Кол-во АЭ C_8—C_{12} жирных к-т рассчитывают по высоте пиков, а АЭ C_{14}—C_{18} жирных к-т по площади пика. Для получения АЭ смесь α- и β-моноглицеридов C_8—C_{18} жирных к-т обрабатывают CH_3SO_2Cl в присутствии пиридина, превращая их в диметилсульфо-α- и -β-моноглицериды. Последние превращают в АЭ соответствующих жирных к-т обработкой NaJ в р-ре ацетона при 100°. Установлено, что оба α- и β-моноглицериды превращаются в их АЭ количественно. В смеси α- и β-изомеров β-моноглицерид можно определить после удаления α-изомера окислением перйодной к-той. Метод анализа применим к моноглицеридам в присутствии свободных жирных к-т; ди- и триглицеридов. Т. Рудольфи

9Н424. Производство маргарина, сходного по структуре и вкусовым свойствам со сливочным маслом. Козин Н. И., Варибрус В. И., Герасимов П. К., Баранников М. А. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 9, 16—19.—Предложены две схемы получения маргарина (М), имеющего сходные вкусовые свойства со сливочным маслом и одинаковую с ним микроструктуру. М состоит из двух непрерывных сред жировой и водной в отличие от получаемого в настоящее время в произ-ве М, представляющего собой эмульсию типа вода в масле. По 1-й схеме получают 40%-ные сливки состава: 40% жира, 1,5% сухого обезжиренного молока (ОМ), 0,2% динатрийфосфата (I), 0,1% тринатрийцитрата (II), 0,6%, NaCl и 57,6% воды, смешиванием жира и молочной плазмы (МП) в кирн-машине с последующим амульгированием в эмульгаторе и гомогенизаторе с пастеризацией сливок. Сепарированием сливок получают эмульсию, содержащую 82—83% жира, ее сквашивают и образующиеся высокожирные сливки подвергают механич. обработке в вытеснительном охладителе. В более простой 2-й схеме (отсутствует стадия сепарирования) исходным сырьем служат 60—70%-ные сливки, содержащие 60—65% жира, 2—1,75% ОМ, 0,15—0,14% I, 0,05—0,03% II, 1—0,7% NaCl, 1,0—0,7% сахара и 35,8—31,68% воды, имеющие оптимальную степень дисперсности и представляющие собой прочную эмульсию. Для получения их готовят при 75—77° из всех компонентов кроме жира искусств МП, ее фильтруют, пастеризуют при 85—87° и охлаждают до 40°. МП и жировую основу подвергают грубому диспергированию при 40° в кирн-машине и эмульгаторе, затем тонкому эмульгированию в гомогенизаторе при 20—25 *атм* и 40°. Полученные сливки перемешивают в аппарате (150—200 об/мин.) с 1—2 вес.% молочнокислых культур и жира (недостающим до 82%). Для получения М образующиеся 82%-ные сливки обрабатывают в вытеснительном охладителе при т-ре хладагента ⩾—8° и ⩽—1°, т-ра выходящего из охладителя продукта 9—13°. Весь процесс образования М проходит в охладителе. Для полного затвердевания М его помещают в ящики и хранят при 0—6°. Г. Молдованская

9Н425. О способности столового маргарина к намазыванию тонким слоем. IV. Органолептические методы определения способности к намазыванию и твердости. Uzzan A., Sambuc E. **V. Соответствие между физическими и субъективными методами определения.** Naudet M., Sambuc E. Sur les propriétés d'étalement des margarines de table. IV: Appréciation subjective de l'aptitude à l'étalement et de la dureté. V. Relations entre mesures physiques et appréciations subjectives. «Rev. franç. corps gras», 1959, 6, № 10, 531—543 (франц.).—Органолептическими методами характеризовали 12 образцов маргарина (М) и сравнивали данные с оценкой физ. методами. М в кубиках по 1,5 *см*³ темперировали 48 час. при 12,5, 17,5, 22,5°. Спец. хлебцы для гренков нарезали на ломтики толщиною в 1 *см* за 48 час. Образцы М предъявлялись на дегустацию с многократной повторностью. Лучший результат дал метод сравнения двух образцов; оценка по балльной шкале имела большие расхождения. Все указанные образцы М исследовались объективными методами: пенетрометрами с конусом (ПК) и иглой (ПИ), прибором, основанным на выдавливании (В) и сектилометром (С). Способом математич. статистики вычислены коэф. корреляции между полученными органолептич. и физ. методами оценки консистенции. Они оказались: при определении способности к намазыванию для ПК 0,854, ПИ 0,78, В 0,903, С 0,867; при определении твердости ПК 0,844, ПИ 0,775, В 0,907, С 0,853. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 22, 79978. В. Мазюкевич

9Н426. Испытание жиров и жировых продуктов.—. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemist Soc.», 1959, 8, № 10, 489—507 (японск.).—Результаты изучения отбеливающего действия каолина. При изменении условий опыта (продолжительность обработки, т-ра, продолжительность нагревания) существенной разницы в результатах не обнаружено. Опытами по отбелке нейтрализованных соевого масла, говяжьего и др. жиров установлено, что наиболее подходящими условиями являются т-ра 110 ± 2° и продолжительность обработки 10 мин. и добавление каолина в кол-ве 2% (в весе сухого в-ва). Ю. Жмакин

9Н427. О японском воске. Сообщение II. Проверка предположения о существовании пальмитояпанина. Adachi Akemi. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1959, 8, № 10, 442—444 (японск.).—Сообщено о выделении глицерида, у которого число омыления, мол. вес и данные элементарного анализа совпадают с расчетными величинами для пальмитояпанина триглицерида, содержащего одну молекулу $HO_2C(CH_2)_{20}CO_2H$, являющейся японской к-той, и одну молекулу пальмитиновой к-ты. Исходный японский воск обладает свойствами: т. пл. 51,5—52,5°, d_4^{100} 0,8684, кислотное число 18,5, число омыления 216,5,

йодное число (по Вийсу) 10, 1. 50 *г* этого образца окисляли перманганатом калия в р-ре ацетона. Соотношение: воск-ацетон-$KMnO_4$ 1 : 10 : 1. После растворения MnO_2 сернистой к-той полученный порошок белого цвета обрабатывали эфиром и отфильтровывали нерастворившуюся часть. Эфирный р-р обрабатывали 10%-ной аммиачной водой, извлекая к-ты в виде аммиачных солей. При обработке указанным способом из 2 *кг* воска получали 682 *г* к-т. 932 *г* нерастворимого в эфире остатка обработано 5-кратным кол-вом петр. эфира (т. кип. $< 60°$). После удаления из фильтрата под вакуумом петр. эфира при $\sim 40—50°$ получали 98 *г* совершенно нейтр. в-ва с кислотным числом 0,0 и числом омыления 228,0. К полученному порошку добавляли 20-кратное кол-во ацетона, смесь нагревали до кипения при перемешивании. В-во, выделенное из фильтрата, обрабатывали петр. эфиром, как указано выше. Эту операцию повторяли до тех пор, пока точка плавления и число омыления не достигали постоянства. В результате получали 21 *г* бесцветного порошка с кислотным числом 0,0, т. пл. 57° (т. пл. не изменяется после расплавления и охлаждения), числом омыления 253,4; молекулярным весом (по методу Раста) 665,3 и 668,2, что отвечает ф-ле $(C_{22}H_{40}O_4 \cdot C_{16}H_{31}O_2)C_3H_5$.

Ю. Жмакин

9Н428. **Современное производство мыла.—.** Soap making today. «Chem. Prod.», 1960, 23, № 10, 445—450 (англ.).—Популярная статья. Указано, что несмотря на большой рост произ-ва синтетич. моющих средств, туалетные мыла готовят почти исключительно из жиров.

Ф. Неволин

9Н429. **Роль исследований в развитии мыловарения.** Rao T. V., Subba. Role of research in the progress of soap industry. «Indian Oil and Soap J.», 1960, 25, № 12, 411—418 (англ.)

9Н430. **Современные установки для приготовления мыла и синтетических моющих средств и некоторые поверхностноактивные вещества.** Cardew C. V. From a soap chemist's notebook: modern soap and syndetergent plant and some surface-active agents. «Soap, Perfum. and Cosmet.», 1960, 33, № 6, 601—604 (англ.).—Кратко изложены схемы непрерывного процесса приготовления мыла по методам Шарплеса, де-Лаваля (РЖХим, 1959, № 3, 9883; 1960, № 16, 67089; 1961, 2Н363), Монсавона (РЖХим, 1959, № 13, 47390) и пилированных мыл из синтетич. жирных к-т (РЖХим, 1960, № 24, 98372). Указаны основные поверхностноактивные в-ва, выпускаемые фирмой Хюльс.

Ф. Неволин

9Н431. **Определение содержания водной фракции в мыле и моющих средствах.** Tanimori Shūhei. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1959, 8, № 11, 551—557 (японск.).—Обзор методов. Библ. 21 назв.

Ю. Жмакин

9Н432. **Ориентация мицелл в торговых мылах.** Nakaido Yasuaki. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1835—1837 (японск.).—Указано на существенное различие между рентгенограммами волокнистого мыла, полученными Тиссеном и Мак-Бейном, и рентгенограммами торговых мыл. Установлено, что наличие в мыле различных по характеру внутренних и внешних слоев, как указано Тиссеном и Мак-Бейном, зависит от различия в ориентации мицелл. Результаты опытов представлены графически.

Ю. Жмакин

9Н433. **Бактерицидная активность туалетных мыл — интерпретация бактериологических данных, полученных при мытье рук.** Travers J. J., Rohloff A. C., Ambye E. L., Vinson L. J. Degerming activity of toilet barsinterpretation of bacteriological data from hand washing tests. «J. Soc. Cosmetic Chemists», 1959, 10, № 6, 410—421 (англ.).—Описан метод определения бактерицидной эффективности туалетных, дезодорирующих и гермицидных мыл, основанный на подсчете смываемых с рук и оставшихся на них бактерий. Исследования проводились при постоянных определенных условиях. Отмечается, что при первом смывании удаляются случайно попавшие на руки бактерии, при последующих постоянно живущие, причем после 4—5 смываний кол-во последних в смытой воде больше не увеличивается. Поэтому подсчет бактерий проводят в 4-й или 5-й воде после мытья рук. Точно установлен порядок мытья рук (15 сек. нанесением мыла, 1 мин. намыливания, 15 сек. смывания) и необходимость перед проведением опытов 2-недельного употребления для мытья рук только испытуемого мыла. Подробно приведен метод подсчета бактерий.

Е. Смольянинова

9Н434. **Функция мыла в процессе стирки.** Vader F. van Voorst. De functie van zeep in het wasproces, «Chem. weekbl.», 1960, 56, № 36, 512—514 (гол.).—Обзор. Библ. 8 назв.

9Н435. **Годичный обзор литературы по жирам, маслам и детергентам. Часть II.** Rusoff I. I. Annual review of the literature on fats, oils, and detergents. Part II. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 7, 329—358 (англ.).—Часть I см. РЖХим, 1960, № 23, 94099.

9Н436. **Производство синтетических моющих средств в непрерывном потоке.** Ямасита Митио. «Сангё кикай», 1959, 6, № 105, 38—41 (японск.).—Предложен метод получения синтетич. моющих средств, напр. сульфатов высокомолекулярных спиртов, отличающийся автоматич. контролем процесса на всех его стадиях (сульфирование, нейтр-ция и др.). Приведены схемы расположения аппаратуры, впервые примененной в этом процессе.

Ю. Жмакин

9Н437. **Настоящее и будущее детергентов. Использование жиров.** François Roger. Déjeuner-débat le présent et l'avenir des détergents. Contribution des corps gras. «Chimie et industrie», 1960, 84, № 2, 164—168, Discuss., 175—176 (франц.).—Обзор применения жиров и растительных масел в произ-ве мыл и различных синтетич. детергентов. Указаны положительные и отрицательные качества мыла. Отмечается неуклонный рост выпуска туалетных мыл и уменьшение выпуска хозяйственных мыл, часто заменяемых различными детергентами. Приведен перечень детергентов, вырабатываемых из жирового сырья, с указанием их важнейших свойств. В США выпускают 86% анионных детергентов, 5,5% катионных и 8,5% неионных, причем 40% указанных детергентов получают из жирового сырья. Ожидается увеличение выпуска детергентов на основе жирового сырья, в частности сульфированных соединений (исходное сырье: касторовое масло, жирные оксикислоты). В качестве стабилизаторов пены указаны диэтанолизопропаноламиды. В шампунях будут применяться только детергенты, синтезированные из жирового сырья, так как только они придают мягкость волосам. Отмечено увеличение выпуска моющих средств на основе смеси мыла с детергентами.

Е. Смольянинова

9Н438. **Прибавки к детергентам, природа и использование их.** Milling Bryan. Additivi per detergenti, loro natura e loro uso, «Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici», 1960, 37, № 7, 307—308, 310—311 (итал.).—Для увеличения устойчивости пены детергента додецилбензолсульфоната Na (16% активного начала) прибавляли 3—4 *г/л* моно- и диэтаноламидов жирных к-т кокосового масла, а также производных моноалкилоламидов и окиси этилена. Эти прибавки могут применяться для анионогенных и неионогенных детергентов.

А. Верещагин

9Н439. **Тетрапропиленбензол.** Rücker Winfried. Tetrapropylenbenzol, «Chem. Ind.», 1960, 12, № 8, 401—405, A636 (нем.; рез. англ.).—Сообщение на III

Международном конгрессе поверхностноактивных веществ. Г. Молдованская

9Н440. **Получение катионных поверхностноактивных агентов из высших глицидных эфиров.** Kuwamura Tsunehiko. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 973—979, A 53 (японск.; рез. англ.).— Аминированием глицидных эфиров вторичными аминами с последующей нейтр-цией или образованием четвертичных солей с различными органич. галоидными соединениями получают с хорошими выходами 2-окси-3-алкокси-(или алкилфенокси)-пропиламмониевые соли ф-лы $ROCH_2CH(OH)CH_2N^+(R_2')(R'')X^-$ (I), где R — от октила до октадецила; *трет*-октил- или нонилфенил. Пиридиновые соединения получают взаимодействием α-монохлоргидрина α′-алкилового эфира глицерина с пиридином в присутствии небольшого кол-ва воды. Поверхностная активность I подобна активности стандартных катионитов, а у некоторых соединений выше даже при меньшей конц-ии. Резюме автора

9Н441. **Влияние противоиона на свойства амфотерных поверхностноактивных веществ.** Kondo Tamotsu, Meguro Kenjiro, Sukigara Susumu. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 2, 63—65 (японск.).—Результаты исследования влияния противоиона на эффективность уменьшения поверхностного натяжения, образование пены и диспергирующее действие амфотерных поверхностноактивных в-в. Ю. Жмакин

9Н442. **Взаимодействие между поверхностноактивными веществами и красителями.** Goto Renpei. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 5, 271—275 (японск.).—Обзор. Влияние амфотерных поверхностноактивных в-в на спектры поглощения, диспергирование и другие физ.хим. свойства красителей. Библ. 26 назв. Ю. Жмакин

9Н443. **Проникновение сульфатов жирных спиртов и натриевых мыл с 8—18 атомами С в неповрежденную кожу человека и появление в связи с этим раздражения.** Szakall A., Schulz K. H. Die Permeation von Fettalkohol-Sulfaten und Natriumseifen definierter Kettenlänge (C_8—C_{18}) in die intakte menschliche Haut, ihr Zusammenhang mit den Reizwirkungen. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 3, 170—175 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—Рассмотрена проницаемость (П) в кожу водн. р-ров алкилсульфатов и Na-солей насыщ. жирных к-т с 8—18 атомами С. Указано, что проникновение р-ров в кожу осуществляется в 2 фазы: сначала происходит насыщение поверхностных клеток кожи и затем проникновение в нижние ее слои. Наибольшей П обладают в ряду алкилсульфатов и в ряду Na-солей жирных к-т соединения, имеющие 12 атомов С. П соединений, имеющих 8 и 18 атомов С, близка к П воды. Отмечается, что влияние ряда алкилсульфатов на П зависит от конц-ии. Указывается на связь между П и раздражающим действием. Наибольшее раздражение показали соединения с 12 атомами С. С. Гуленко

9Н444. **Влияние добавок эмульгаторов к жирным кислотам на их диффундирующие свойства.** Козин Н. И., Ситникова Е. Н. «Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва», 1959, вып. 16, 192—201.—Изучалось влияние добавления эмульгаторов, фосфатидов (Ф) и эфиров стеариновой к-ты и полимеризованного глицерина (Т-2) на способность жирных к-т диффундировать через полупроницаемую мембрану — целлофановый мешочек. 0,5% Ф повышают диффузию олеиновой к-ты с 3,47% (в контроле) до 4,33%, а Т-2 до 4,4%. Диффузия капроновой к-ты доходила до 35,2%. На диффузию жирных к-т, выделенных из свиного жира, незначительное влияние оказывали лишь Ф, на диффузию стеариновой и пальмитиновой к-т эмульгаторы влияния почти не оказывали. В. Мазюкевич

9Н445. **Высокомолекулярные соединения как моющие средства. Влияние мыла как на смачивание высокомолекулярными соединениями тканей, так и на моющее действие.** Matsukawa Tetsuya, «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1892—1897 (японск.).—Установлено, что при смачивании загрязненной ткани (Т) растворимыми в воде высокомолекулярными в-вами (ВВ), последующей сушке и промывке Т водой достигается значительно более высокая степень очистки, чем при стирке мылом (М). Исследованы основные условия, при которых происходит стирка Т с помощью ВВ, эффект сочетания стирки с применением ВВ и стирки с применением М, а также применение для стирки смеси ВВ и М. Найдено, что обработка загрязненной Т посредством ВВ и последующая стирка с применением М усиливает эффект очистки, но это усиление является незначительным по сравнению с применением простой воды для промывки после обработки ВВ. При применении ВВ, имеющего свойства электролита, напр. карбоксиметилцеллюлозы, степень очистки увеличивается по мере увеличения степени полимеризации и вязкости водн. р-ра. В то же время у ВВ, не обладающих электролитич. свойствами, напр. у поливинилового спирта, обнаружена противоположная тенденция. При применении для стирки смеси ВВ и М, отмечалось усиление моющей способности. Это усиление особенно ярко выражено у таких ВВ, как метилцеллюлоза, отдельное применение которых не дает значительного моющего эффекта. Промывание р-ром М после обработки смесью ВВ и М, напротив, ведет к ослаблению эффекта очистки. При обработке полиэфирных Т, у которых способность нанесенного ВВ переходить в р-р значительно более сильно выражена, чем у хлопчатобумажных Т, моющий эффект при применении одних только ВВ незначителен, однако он резко увеличивается при добавлении М. Следовательно, одна только способность нанесенного на ткань ВВ переходить в р-р не способствует усилению моющего эффекта. Ю. Жмакин

9Н446. **Эмульсии и растворимость.** Sata Naoyasu. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 5, 244—246 (японск.).—Обзор. Методы физ.-хим. анализа, эмулгирование, стабилизация и разрушение эмульсий, применение их. Библ. 36 назв. Ю. Жмакин

9Н447. **Суспензии и поверхностноактивные вещества.** Meguro Kenjiro, Kondo Tamotsu. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 5, 264—267 (японск.).—Обзор методов определения электропотенциала неорганич. и органич. суспензий, влияние применения поверхностноактивных в-в и влияние применения активаторов на рост кристаллов. Библ. 17 назв. Ю. Жмакин

9Н448. **О дисперсиях.** Нэки Кэндзи. «Сэнрё то якухин, Dyestuffs and Chemicals», 1959, 4, № 9, 539—542 (японск.).—Применение дисперсных препаратов в качестве поверхностноактивных в-в, физ.-хим. свойства дисперсных препаратов (растворимость, эмульгирование), измерение степени дисперсности (красителей, цемента, эмульгаторов, катионных, поверхностноактивных в-в). Библ. 19 назв. Ю. Жмакин

9Н449. **Получение флотореагентов для руд цветных и редких металлов.** Рудковский Д. М. В сб. «Развитие производит. сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 78—84.—Обсуждаются возможности произ-ва в Вост. Сибири флотореагентов и разнообразных поверхностноактивных в-в путем оксосинтеза альдегидов и спиртов из доступных продуктов переработки топлива. В. Шнер

9Н450. **Синтетические моющие и очищающие средства.** Штюпель Г. Перев. с нем. М., Госхимиздат, 1960, 672 стр., илл., 27 р.

9Н451. **Непрерывная экстракция жиров.** Хаяси Татэки. [Тиёда како кэнсэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 8927, 19.10.57.—Запатентована установка для непрерывной экстракции жиров, в которой экстрагируемый материал загружается в приемный бункер по конвейеру, отсюда материал поступает на другой (закрытый) конвейер с регулируемой высотой слоя. В этом отделении материал орошается р-рителем, который профильтровывается через экстрагируемый материал и стекает в серию находящихся под этим конвейером приемников, обезжиренный продукт с этого конвейера поступает на непрерывный механич. отжим мисцеллы от шрота. Экстракция осуществляется под вакуумом без потери р-рителя. Приведена схема экстракционной установки. Ю. Жмакин

9Н452. **Экстрактор непрерывного действия для масел.** Маки Макото. Японск. пат. 6729, 26.08.57.—Запатентован экстрактор непрерывного действия, отличающийся наличием вертикально смонтированного цилиндрич. формы приемника, в котором осуществляется замачивание экстрагируемого сырья, откуда оно при помощи ротора с отверстиями поступает в наклонный главный вращающийся цилиндр для экстрагирования. Здесь экстракция совмещается с дополнительным измельчением материала, который в виде влажного шрота выводится в приемник. Технологич. процесс начинается после заполнения всей системы р-рителем. Приведена схема экстрактора. Ю. Жмакин

9Н453. **Измельчение жиросырья и вытапливание жиров.** Greenfield Charles. Grinding and rendering of fat containing tissue. Пат. США 2911421, 3.11.59.—Запатентован способ переработки жира-сырца, включающий измельчение до размера частиц ~6 *мм*, нагревание при остаточном давл. 12—25 *мм* и т-ре 32—54°, чем достигается вытапливание жира без коагуляции белков и выпаривание воды. Измельчение сырца осуществляется в молотковой дробилке, куда одновременно возвращается и часть вытопленного жира. Поток пастообразной массы направляется в испаритель, где встречается с потоком частично обезжиренной массы, содержащей до 90% сухих в-в. Затем масса поступает на сепарирование, чистый жир частично идет для нагрева вновь поступающих порций сырья, а в основном направляется на линию готовой продукции. Обогащенная белками часть, соответствующая по кол-ву сухих в-в поступающему материалу, направляется на гидравлич. пресс. Выделенный жир идет на общую линию к сепаратору. Отпрессованный белок поступает в спец. емкость. Дан чертеж схемы с указанием 39 точек (аппаратов, трубопроводов, вентилей и т. п.). В. Мазюкевич

9Н454. **Установка для непрерывного производства рыбьего жира.** Кикути Дзиро, Канэко Айдзи. [Тайё гёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 10678, 21.12.57.—Запатентована установка в виде плоскостного змеевика длиной 35 *м* из труб сечением 25,4 *мм*, прямолинейные участки которого имеют обогревающую рубашку диам. 101,6 *мм*. Сырье, получаемое из печени рыб, загружают в приемный смесительный бак, где его смешивают с 1,5%-ным р-ром NaOH и при помощи насоса проводят через обогреваемый змеевик, где и происходит выделение жира из сырья. Ю. Жмакин

9Н455. **Получение заменителя масла какао.** Сэноо Иосинори, Асаи Масааки, Окада Маеаси, Хаяно Ваити, Ямаока Тэцуро. [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 6873, 10.06.60.—К смеси лауриновой и миристиновой к-т, взятых в соотношении ~3 : 1, добавляют эквивалентное кол-во глицерина и нагревают смесь для получения триглицеридов этих к-т. Затем добавляют 20—30% моноглицеридов высших жирных к-т преимущественно моноглицеридов миристиновой и стеариновой к-т. Этерификацию проводят, добавляя в исходную смесь 0,1% Na_2CO_3 при т-ре ~250°. Полученную смесь триглицеридов подвергают нейтр-ции и затем дезодорации, прибавляют моноглицериды насыщ. к-т. Ю. Жмакин

9Н456. **Улучшения в производстве маргарина.** Devlin John Joseph, Walker Arthur Polden. Improvements in the manufacture of margarine. [Thomas Hedley & Co. Ltd]. Англ. пат. 832377, 6.04.60.—Запатентован способ произ-ва жировой основы маргарина, получаемой переэтерификацией 30—50% пальмового масла (М) и 70—50% кокосового М, или 40—50% пальмового М и 60—50% пальмоядрового М. Возможно применение других растительных М, а также животных жиров при условии, что после переэтерификации они будут давать дилатометрич. показатели твердой фракции, соответствующие данным, установленным экспериментально при исследованиях жировой фазы сливочного М. Применялась методика дилатометрии (РЖХим, 1956, № 12, 37930), модифицированная тем, что выдержка жира при дилатации проводилась в течение 30 мин. Переэтерификацию смеси жира и М ведут под вакуумом при остаточном давл. 10 *мм*, при т-ре 171—182° и перемешивании током азота. После высушивания, которое проводится нагреванием жира до 171°, добавляют катализатор 0,22% глицерина + + 0,7% едкого натра в виде 49% водн. р-ра. Приведены дилатометрич. кривые для пальмового, пальмоядрового и кокосового М и их смесей, которые даны в сравнении с аналогичными показателями молочного жира. В. Мазюкевич

9Н457. **Составы для свечей.** Кимура Сёхэй. Японск. пат. 4889, 11.06.59.—Запатентованы составы для изготовления свечей. К парафину, стеарину, воску, взятым отдельно или в их смеси, добавляют в кол-ве 1—3% от веса их бариевые, натриевые, или калиевые соли хлорноватой, соляной или хлорной к-т и в кол-ве 7—20% препарат, вызывающий окраску пламени, напр. окислы или соли лития, натрия, меди, калия, кобальта, стронция, бария. Ю. Жмакин

9Н458. **Усовершенствование производства мыла.** Finsberg Arne. Improvements in or relating to the manufacture of soap. [Unilever Ltd]. Англ. пат. 837611, 15.06.60.—Запатентован способ извлечения глицерина (I) из мыла (М) путем непрерывной обработки высоленного М р-ром едкой щелочи (Щ) при противоточном поступлении М и Щ в систему камер аппарата. Отделенный р-р Щ возвращают в процессе с добавлением свежей порции Щ. Пример. В 4-камерный чан при 95° со скоростью 5 *т/час* непрерывно вводят круто высоленное М, содержащее ~58% жирных к-т и ~4% I. Противотоком вводят при 90° 3 *т* рассола, содержащего 11,5 вес.% NaCl. С помощью центробежного насоса рассол заставляют циркулировать через М со скоростью 18 *т/час*, отделяя рассол после выхода из каждого отделения 4-камерного чана и корректируя содержание Щ в рассоле. Содержание I в М после экстракции понижается до ~0,6%. Приведена схема аппаратуры. Г. Молдованская

9Н459. **Держатель, питатель и распределитель для растворимых продуктов.** Pompa Carlos. Holder, feeder and dispenser for soluble productes. [Pablo Daumas Ladouce]. Англ. пат. 823272, 11.11.59.—Предложено приспособление для получения из растворимых в жидкостях материалов, в частности из мыла, кусков или брусьев. Приспособление состоит из корпуса прямоугольного или круглого сечения, внутрь которого помещается материал. Материал под действием веса расположенного сверху поршня или под действием собственного веса движется вниз корпуса, где горизонтально закреплена пластина, имеющая форму, которую необходимо придать материалу. Брус образуется в результате выдавливания пластиной из материала части его нужной формы. В. Белобородов

9Н460. **Хроматографический метод очистки высших спиртов жирного ряда.** Cahill Joseph James, Jr.

Chromatographic purification of higher fatty alcohols. [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2913501, 17.11.59.— Для очистки высших спиртов (ВС) жирного ряда, применяемых в произ-ве различных синтетич. детергенов, предложен метод адсорбционной хроматографии. Спирты с 10—18 атомами С, содержащие 2—50% примесей (состоят из RH, ROR′, R″COOR, RSOOR′ и RCHO, где R и R′ — алкил с 10—18 атомами С, а R″ — алкил с 9—17 атомами С), хроматографируют на активном Al_2O_3 (80—200 меш) при т-ре 16—38°. Применяют бензол, CCl_4 и петр. эфир (35—60°) для вымывания примесей, а низшие спирты с 1—3 атомами С для вымывания ВС; получают ВС, содержащие < 0,5% примесей. Al_2O_3 активируют прокаливанием при ~200°. 274,4 ч. технич. спиртов, выделенных из жира и содержащих углеводороды и простые и сложные эфиры жирного ряда, растворяют в 1900 ч. петр. эфира и пропускают через колонну с 4000 ч. Al_2O_3 (№ А-540). Для элюирования углеводородов и простых эфиров применяют петр. эфир; сложных эфиров — бензол; ВС — этанол. Выделяют 2,6% RH, 0,6% ROR′, 6,8% R″COOR и 90% ROH. 4,862 ч. технич. спиртов, выделенных из жира, растворяют в 160 ч. бензола и смешивают с 200 ч. Al_2O_3. Смесь перемешивают 5 мин., оставляют стоять 1 час, бензольный р-р отфильтровывают от адсорбента, последний снова смешивают с 40 ч. бензола и после отделения бензольного р-ра промывают 160 ч. этанола. Из этанольного р-ра выделяют 87,5% ВС, а из бензольного р-ра — 6,2% примесей. С. Корэ

9Н461. Способ очистки смесей фтор- и хлорсодержащих полигалоидкарбоновых кислот. Fischer Edgar. Verfahren zur Reinigung von fluor- und chlorhaltigen Polyhalogencarbonsäuregemischen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1047764, 25.06.59.—Сырую смесь фтор- и хлорсодержащих полигалоидкарбоновых к-т с 4—14 атомами С очищают перегонкой с перегретым водяным паром при одновременном введении парообразного или растворенного в воде галоидводорода, напр. HCl. Очищ. смесь применяют, напр., в качестве эмульгаторов. 1000 вес. ч. сырой смеси, полученной путем разложения солей щел. металлов этих к-т с помощью конц. HCl и отделения нижней жидкой фазы, вводят по каплям в перегонный куб одновременно с водяным паром (т-ра 180°) из перегревателя. Скорость подачи устанавливают такой, чтобы в любой момент в кубе находилось ~100 вес. ч. Переходящую с паром к-ту конденсируют в холодильнике, а затем вводят такое кол-во HCl-газа, чтобы конц-ия образовавшейся HCl-к-ты составляла 5—10%; в отделителе перегнанная смесь отстаивается в виде более тяжелой фазы и сливается. Перегонку ведут до получения 932 вес. ч. чистого продукта. М. Альбам

9Н462. Способ получения оксиамидов жирных кислот. Schurman Jack Vair. Process for the production of fatty acid hydroxy amides. [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2863888, 9.12.58.—Оксиамиды жирных к-т (I) с малым содержанием эфиро-амидов получают нагреванием эфира жирной C_{10}—C_{22}-к-ты с оксиалкиламином в молярном отношении 1 : 1,05 : 1,3 со щел. металлом в качестве катализатора. 440,7 вес. ч. диэтаноламина (содержащего ~0,3% воды), 876,5 вес. ч. метиллаурата и 42,5 вес. ч. 25%-ного CH_3ONa смешивают при ~33° и пропускают через реактор-смеситель, снабженный веерной мешалкой, со скоростью 10 вес. ч./мин. Т-ра в реакторе 125° и давл. 100 *мм* рт. ст. Время прохождения смеси через реактор 1 мин. Пары CH_3OH удаляют из камеры и конденсируют. Охлажд. до 55° продукт N-*бис*-(2-октиэтил)-лаурамид содержит 0,2% свободного катализатора (на Na) и 7,5% эфиро-амида (побочный продукт). Приведены другие примеры. Даны технологич. схема и схема реактора. I используют в качестве поверхностноактивных веществ. В. Простякова

9Н463. Оксиалкилированные ω-метилолзамещенные алкилацетофеноны. Pollitzer Ernest L. Oxyalkylated omega — methylol-substituted alkylacetophenones. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2923739, 2.02.60.—Поверхностноактивные оксиалкилированные ω-метилолзамещенные алкилацетофеноны содержат 6—18 атомов С в алкильной группе, 1—3 оксиалкилированных метилольных групп при ω-замещенном атоме С ацетофенона и 6—30 оксиалкилированных связей, образованных окисью этилена (I), глицидным спиртом, окисью пропилена или их смесью. Напр., алкилированием C_6H_6 олефиновой фракцией, содержащей 12 атомов С, получают додецилбензол (II), который ацетилируют с помощью CH_3COCl в присутствии безводн. $AlCl_3$. Взаимодействием II с 6 молями 30%-ного водн. р-ра HCHO и 30%-ным водн. р-ром NaOH (10 вес.%) при ~30° получают ω-триметилолацетофенон (III), водн. р-р которого при встряхивании легко образует пену. Более активный детергент получают гидрированием 0,3 молей III в 10 объемах 95%-ного спирта в присутствии 10 вес.% Ni-кизельгура (8%-ного) при 50°, 10 *атм*, в течение 3 час. или конденсацией III с ~30 молями I. Г. Молдованская

9Н464. Моющие композиции. Brunt Kenneth Arthur, Williams David. Detergent compositions. [British Nylon Spinners Ltd]. Англ. пат. 839407, 29.06.60.—Запатентованы моющие композиции для тканей из найлона, получаемые смешением катионного поверхностноактивного в-ва (ПАВ) с нейтр. или щел. неорганич. солью, а затем с анионным ПАВ. Композиции снижают электростатич. заряд, возникающий на найлоновых изделиях при трении. Пример. 9,85 ч. 75% р-ра диоктадецилдиметиламмоний хлорида в изопропаноле разбавляют 6 ч. метанола и тщательно смешивают с 12 ч. безводн. Na_2CO_3, а затем с 50 ч. мыльного порошка. В. Шнер

9Н465. Полифосфатная композиция, содержащая ингибитор потускнения металлов. Ruff Edgar E., Dukeshire Robert E. Polyphosphate composition containing tarnish inhibitor. [Lever Brothers Co.]. Пат. США 2861044, 18.11.58.—Запатентовано введение в моющие средства, содержащие триполифосфат натрия и вызывающие потускнение меди, никеля и сплавов на их основе, ингибитора потускнения, представляющего собой пятичленное гетероциклич. соединение общей ф-лы (I) или (Ia), где X — O, S; Z — радикал или радикалы для насыщения валентностей 4- и 5-го атомов С. Активность этих соединений следует относить за счет групп —N=C(SH)X или —NHCSX. В качестве ингибиторов могут быть использованы: тиазол, тиазолин, оксазол, оксазолин, 2-меркапто-4,5-диметилтиазол, 2-меркаптотиазолин, 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптооксазолин. Ингибиторы вводятся в кол-ве 0,03—1% от веса триполифосфата, и моющие композиции содержат обычные синтетич. моющие вещества. Ф. Неволин

9Н466. Полировочные составы, не подвергающиеся гашению. Riegler Werner L., Dybalski Jack N. Anti-slaking buffing compositions. [Armour and Co.]. Пат. США 2850369, 2.09.58.—В качестве добавок, препятствующих гашению извести, содержащейся в составах для полировки Ni, сплавов Ni, Cu, латуни, Zn, Al и др., можно использовать диамины общей ф-лы: $RN(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$, где R — алкил, содержащий 8—22 атомов С, кроме того можно использовать смеси таких диаминов, в которых R — остатки соединений, содержащихся в природных маслах и жирах (напр., в талловом, кокосовом, соевом маслах). Пример (в вес.%): 65—80 извести (напр.,

венской извести: 50% CaO и 50% MgO) в качестве абразивного элемента, 12—18 насыщ. жирных к-т (йодное число >7), 12—18 животного или растительного глицерида и 1,5—5 (предпочтительно 3) добавки, препятствующей гашению извести; абразивный элемент кроме извести может содержать наждак, карбид Si, трепел. Смешивают добавку, препятствующую гашению извести, насыщ. жирную к-ту и глицерид при ~87°, постепенно прибавляют абразивный материал, перемешивают до получения однородной смеси, выливают в формы и отверждают при охлаждении.

Г. Швехгеймер

9Н467. **Метод получения сухих порошков при помощи многоступенчатого распыления.** Ямамото Кадзуо. [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 7491 27.08.59.—Предложена установка для получения сухих порошков из гелеобразных систем: карбоксиметилцеллюлоза — синтетич. моющие средства. Установка отличается наличием емкости, предназначенной для загрузки обрабатываемой колл. массы, откуда насосом под давл. 10 *кг/см²* она подается в подогреватель, где доводится до 170° и далее через отверстие 1,5 *мм* — в расширитель сопла и затем на распыление через 2-*мм* отверстие в башне, где поддерживается давление в 30 *мм* рт. ст. Из башни выпавший и содержащий ~15% воды порошок отбирается, а более высокодиспергированная часть его поступает в циклон, где и заканчивается технологич. процесс, дающий возможность получать порошки с диаметром частиц 0,03—0,07 *мм*.

Ю. Жмакин

9Н468. **Эмульгирование в воде минеральных масел, животных и растительных жиров и восков.** Каваками Ясота. [Кабусики кайся Каваками кэнкюсё]. Японск. пат. 7413, 11.09.57.—Эфир одноосновной жирной к-ты и триэтаноламина растворяют в жире или в воске, добавляют воду, содержащую 0,5—0,8 вес. ч. неорганич. или органич. к-ты и эмульгируют при перемешивании. Пример (в *г*). К 47 жидкого парафина добавляют 3,5 эфира олеиновой к-ты и триэтаноламина, нагревают до 40°, затем добавляют 49,5 воды и 2,5 HCl-к-ту, эмульгируют, после чего добавляют ароматич. в-ва в кол-ве 0,5%.

Ю. Жмакин

9Н469. **Система и аппаратура для регенерации летучего растворителя.** De Furia Harry. Reclamation system for volatile solvents and apparatus therefor. [Forse Corp.]. Пат. США 2924557, 9.02.60.—Для того чтобы избежать потерь перхлорэтилена (I) при разгрузке грязевых фильтров в процессе сухой чистки верхней одежды и уменьшить затраты труда и энергии, предложен следующий метод. Осадок вымывается с фильтра струей I, взвесь отстаивается в отстойнике-дистилляторе, осветленный I возвращается в процесс чистки и из плотного шлама отгоняют I. Система замкнута.

К. Склобовский

См. также: Пищевое значение окисленных и полимеризованных жиров и масел 9С1388. СВ от произ-ва оливкового масла 9И303. Разделение жирных к-т методом хроматографии 9Д173. Получение фосфонатов 9Л112

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редакторы *В. Н. Белов, Н. Ю. Любошиц, А. П. Хованская*

9Н470. **Изучение эфирного масла мускатного шалфея.** Teisseire P. Per una maggior conoscenza dell' olio essenziale di salvia sclarea (*Salvia sclarea* L.). «Riv. ital. essenze, profumi, piante offic., olii veget., saponi», 1960, 42, № 5, 216—226 (итал.).—Эфирное масло шалфея разделяли на колонке, наполненной смесью полиэтиленгликоля 400 и 30% целита C 22, при 125° методом газовой хроматографии (газ-носитель — водород, скоростью 8 *л/час*). Для препаративного разделения высота колонки составляла 4—6 *м*, диам. 10 *см*. Для разделения альдегидов масло обрабатывали р-ром $NaHSO_3$, альдегиды превращали в 2,4-динитрофенилгидразоны, которые разделяли распределительной хроматографией на бумаге. В масле обнаружены β- и α-пинен, камфен, мирцен, лимонен, β-оцимен, *n*-цимол и аллооцимен. В процессе хроматографии происходила изомеризация октен-1-ола-3 в этиламилкетон.

А. Верещагин

9Н471. **Получение рацемического ментола восстановлением *d*-пулегона, содержащегося в масле *Mentha pulegium* L.** Kohlmünzer Stanisław. Otrzymywanie racemicznego mentolu przez redukcję d-pulegonu, zawartego w olejku Mentha pulegium L. «Dissert. pharmac. PAN», 1959, 11, № 3, 257—268 (польск.; рез. русск., англ.).—Из масла *Mentha pulegium* L., произрастающей около Кракова, выделен *d*-пулегон с выходом 95%. При восстановлении *d*-пулегона в присутствии скелетного Ni при 120—180° и 35—50 *атм* получают ментон с выходом ~100%. При восстановлении ментона Na в метаноле образуется с выходом 85% смесь стереизомеров ментола (I), из которой после 3-кратного вымораживания при −5° получают кристаллич. *dl*-I с выходом 45—50%, т. пл. 31—33°. Жидкая смесь изомеров I при 8 час. нагревании с SiO_2 при 180—190° в атмосфере переходит в *dl*-I с выходом 25—30%. Оставшуюся жидкую смесь изомеров окисляют $K_2Cr_2O_7$ в среде H_2SO_4 до ментона.

Н. Кологривова

9Н472. **Получение *l*-ментола из масла польской перечной мяты.** Kulesza Janusz, Góra Józef. Wyodrębnianie L-mentolu z krajowego olejku mięty pieprzowej. «Zesz. nauk. Politechn. łódzk.», 1960, № 31, 15—23 (польск.; рез. нем.).—Приведены свойства и состав масла польской перечной мяты. *l*-ментол выделяют из масла переведением его в эфир борной к-ты, последующей перекристаллизацией полученного эфира из смеси ксилол-ацетон и омылением. Предварительно гидролизуют имеющиеся в масле эфиры, связывают ментон в виде *n*-фенилгидразона сульфоновой к-ты и очищают масло от примеси терпенов окислением $KMnO_4$. Полученный неочищ. *l*-ментол с т. пл. 38—40° очищают обработкой 0,01%-ным водн. $KMnO_4$ и водой. Т-ра плавления очищ. *l*-ментола 42—43°.

Н. Кологривова

9Н473. **Газовая хроматография кислородсодержащих терпенов.** Cartoni Gian Paolo, Liberti Arnaldo. Gas chromatography of oxygen — containing terpenes. «J. Chromatogr.», 1960, 3, № 2, 121—124 (англ.).—Методом газо-жидкостной хроматографии проведено исследование кислородсодержащих терпенов, находящихся в цитрусовых маслах. Хроматографич. колонки с внутренним диам. 0,4—0,5 *см* соединяли тефлоновыми трубками; общая длина колонок 3—5 *м*; детектор газовый по плотности. Наилучшим наполнителем является целит и Embacel. Стационарная фаза в кол-ве 20% к весу наполнителя — силикон 550 (слабо полярная фаза) и Hyprose S. P. (I) (сильно полярная фаза). Последняя является наиболее подходящей для разделения полярных соединений — терпеновых спиртов (применялась при 160°). Силикон наносили в р-ре петр. эфира, I — в р-ре метанола, после чего р-ритель удаляли при слабом нагревании. Наилучшие результаты получены при потоке газов 80—100 *мл/мин* (что соответствует линейной скорости 15 *см/сек*) и т-ре 132—156°. Изучаемые компоненты имели т. кип. 180—240°. На I полностью разделены линалоол, терпинеол, цитронеллол, нерол и гераниол (при 132°, давл. 2 *атм*, поток газа 110 *мл/мин*). В качестве эталона взят тетралин. Абсолютный ретенционный объем найден на силиконе 404 *мл/г* и 238 *мл/г* на I. Установлено различное поведение большинства терпе-

нов на двух стационарных фазах. На силиконе терпены элюируются по их т-рам кипения, на I согласно природе функциональных групп. Спирты адсорбируются сильнее альдегидов и сложных эфиров, в то время как углеводороды, имеющие низкое сродство к I элюируются в самом начале. Приведена таблица ретенционных объемов на силиконе и I выделенных спиртов, карбонильных соединений и сложных эфиров.

Т. Рудольфи

9Н474. **Применение газо-жидкостной хроматографии для анализа эфирных масел. Сообщение об определении цитронеллола в смеси с гераниолом.—**. Application of gas-liquid chromatography to essential-oil analysis. Interim report on the determination of citronellol in admixture with geraniol. «Analyst», 1959, 84, № 1005, 690—691 (англ.).—Метод газо-жидкостной хроматографии (ГХ) применен для исследования продуктов р-ции, получающихся при горячем формилировании смесей цитронеллола (I) и гераниола (продукты спектральной чистоты), содержащих 79, 13, 37 и 57% I. Каждый образец смеси формилировался по четырем различным методикам: 1) 10 *мл* масла, 20 *мл* 90%-ной НСООН; нагревание 1 час на песчаной бане; 2) 10 *мл* масла, 10 *мл*, 100%-ной НСООН; нагревание 1 час на песчаной бане; 3) 10 *мл* масла, 20 *мл* 100%-ной НСО-ОН; нагревание 1 час на водяной бане; 4) 10 *мл* масла, 20 *мл* 90%-ной НСООН; 1 час нагревание на водяной бане при встряхивании в течение первых 5 мин. Полученные формиаты омыляют, и нейтр. часть, растворимую в эфире, содержащую спирты и терпеновые углеводороды, подвергают ГХ. На хроматограмме получены три главных пика, самый большой соответствовал формиату I, два остальных принадлежали моно- и диформиату 3,7-диметилоктандиола-1,7. Во всех образцах присутствовали маленькие пики, соответствующие терпенам. Найдено, что 1-й метод формилирования дает результаты наиболее близкие к теоретич. Полученные результаты (для смесей содержащих 79,13, 37 и 57% I) по 1-му методу формилирования и методу ГХ соответственно 84,9; 20,5; 42,5; 63,2 и 80—84, 11—12, 36 и 58—60% I. Ни один из методов горячего формилирования не признан удовлетворительным для определения I в эфирных маслах. Т. Рудольфи

9Н475. **Применение газовой хроматографии для анализа эфирного масла тимиана.** Runti Carlo, Bruni Gianna. Applicazione della cromatografia gassosa all'analisi di olii di timo. «Boll. chim. farmac.», 1960, 99, № 7, 435—447 (итал.).—Библ. 45 назв. А. В.

9Н476. **Влияние растворителей на спектральную характеристику препаратов для защиты от солнца.** Riegelman Sidney, Penna Richard P. Effect of vehicle components on the absorption characteristics of sun screen compounds. «J. Soc. Cosmetic Chemists» 1960, 11, № 5, 280—291 (англ.).—На эффективность указанных препаратов (П) влияет добавление различных р-рителей. Это влияние нельзя предсказать и необходимо его оценивать спектрофотометрич. методами. В качестве стандартного р-рителя предложен изопропиловый эфир пальмитиновой к-ты. Приведены УФ-спектры этилового эфира аминобензойной к-ты (I, к-та), I, фенилсалицилата, 2-этоксиэтил-*п*-метоксициннамата, эфира глицерина и I (Эскалола 106) 2,4-дибензоилрезорцина и производных алкилфенилбензотриазола в различных р-рителях и обсуждаются изменения, вызванные этими р-рителями. В качестве р-рителей взяты: жидкий вазелин (нуйол), изопропилпальмитат, полиэтиленгликоль 400, 95%-ный спирт, вода, 5%-ные водн. р-ры полиоксиэтиленмонолаурата лаурилсульфата Na. Отмечено, что спектр поглощения в большой степени зависит от pH р-ра.

Н. Куприянова

9Н477. **Реакции окисления в парфюмерной промышленности.** Indo M., Matsukura T. «Катаку когё, Chem. Ind. (Japan)», 1960, 11, № 6, 562—566 (японск.).—Рассмотрены методы озонирования и окисления, применяемые в парфюмерной пром-сти.

Ю. Жмакин

9Н478. **Количественное определение цитраля.** Генгринович А. И., Ибадов А. Ю. «Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та», 1960, 2, 233—236.—Разработан быстрый метод колич. определения цитраля прямым титрованием его 0,1 н. р-ром JCl. Рассмотрен химизм р-ции. А. В

9Н479. **Успехи в парфюмерных материалах.** Bedoukian Paul. Progress in perfumery materials. «Amer. Perfumer and Arom.», 1960, 75, № 3, 51—56 (англ.).—Обзор.

9Н480. **Отдушки для туалетных мыл.** Köhler Arthur. Die Parfümierung von Toiletteseifen. «Riechstoffe und Aromen», 1960, 10, № 9 319—320 (нем.).—Приведены рецептуры 13 отдушек для туалетных мыл. Н. Л.

9Н481. **Ольфактометрическое определение порога обоняния пахучих веществ при помощи ольфактометра проточного типа.** Janíček Gustav, Pliška Vladimír, Kubátová Jana. Olfaktometrické určování meze vnímání vonných látek průtokovým olfaktometrem. «Ceskosl. hyg.», 1960, 5, № 7, 441—447 (чешск.; рез. русск., англ.).—Приведены схема и описание несложного ольфактометра, позволяющего сравнительно точно измерять порог обоняния в широком интервале конц-ий. Описана методика измерения и способ расчета. Приведены полученные эксперим. данные для спиртов, сложных эфиров, хлорированных углеводородов и других жидкостей. Точность определения 10—20%. По резюме авторов

9Н482. **Глицерин в косметических препаратах.** Schweisheimer W. Glyzerin in kosmetischen Präparaten. Ein unentbehrliches Mittel rationeller Hauptflege. «Kosmet. Monatsschr.», 1960, 9, № 11, 10—12 (нем.).—Описаны свойства и применение глицерина в косметич. препаратах. Н. Любошиц

9Н483. **Устойчивость ацетилированных производных ланолина к гидролизу.** Conrad L. I., Motiuk K., Maso H. F. The resistance of acetylated lanolin derivatives to hyfrolysis. «J. Soc. Cosmetic Chemists», 1960, 11, № 7, 415—422 (англ.).—Изучена устойчивость ацетилированных ланолина, ланолиновых спиртов и их эфиров в рицинолевой к-те как таковых, так и в анионных эмульсиях. Устойчивость ацетилированных продуктов определялась по содержанию продуктов гидролиза: водорастворимых жирных к-т (ЖК), получающихся при гидролизе ацетатов, и свободных ЖК, образующихся при гидролизе или при окислении эфиров. Показано, что в указанных ацетилированных продуктах гидролиз в нормальных условиях идет незначительно. Увеличение кол-ва свободных ЖК значительно больше для ацетилированного ланолина, чем для его производных. Чистый ланолин больше подвергается гидролизу. Устойчивость ацетилированных продуктов в эмульсиях (на основе триэтаноламиновых мыл) определялась по изменению pH эмульсий, хранившихся в нормальных условиях и при 42°. Значение pH эмульсий, хранившихся 8 месяцев в нормальных условиях изменялось незначительно — на 10,3, при 42° — в два раза больше. Наиболее сильное изменение pH наблюдалось в эмульсиях, содержащих ацетилированный моноглицерид. И. Вольфензон

9Н484. **Натуральные или синтетические производные фосфорной кислоты для приготовления косметической продукции.** Nüsslein J. Composés naturels ou synthétiques de l'acide phosphorique pour la préparation de produits cosmétiques. «Parfum., cosmét., savons», 1959, 2, № 12, 554—563 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Указано, что в основном все производные фосфора в организме встречаются в виде эфиров фосфорных к-т. Отмечено вредное действие сульфоэфиров при длительном воздействии на кожу и сравнивается мою-

щая способность сульфоэфиров и эфиров фосфорной к-ты. Несмотря на низкую моющую способность, некоторые фосфаты хорошо проникают в кожу. Эфиры фосфорной к-ты и высокомолекулярных спиртов сильно удерживают воду в р-рах. Фосфолипиды (лецитин) обладают всеми свойствами, необходимыми для введения их в косметич. продукцию; препятствием для применения лецитина является его крайняя нестойкость в отношении света, воздуха и бактерий. В верхних слоях кожи лецитин находится в видоизмененном или разложенном виде. Указано, что синтетич. производные фосфорной к-ты могут найти широкое применение в косметике. Е. Шевлягина

9Н485. **Эспритин и его значение для косметики.** Heinterauer Kurt. Espritin und seine Bedeutung für die Kosmetik. «Kosmet.-Parfum-Drogen Rundschau», 1960, 7, № 1-2, 9—11 (нем.; рез. франц., англ.).—Эспритин (Э) (α 1°, [α] 2,8°) содержит 65% L(+) молочной к-ты (I) и 35% рацемич. молочной к-ты. Указано, что I содержится в коже человека. Нормальное значение pH кожи человека (3—5), препятствующее развитию болезнетворных бактерий, меняется при применении щел. моющих средств. Применение I в дерматологии дало положительные результаты при лечении микозов и акн, при потливости кожи. Установлено, что I убивает пневмококк и другие бактерии. Указано на возможность применения I в косметич. препаратах в кол-ве 0,5—1%. Такие косметич. препараты усиливают защитные свойства кожи, создавая кислотный покров. Отмечено, что Э необходимо применять в виде водн. р-ра в соотношении 1 : 20. Препараты с Э должны иметь pH 3—5 и не должны содержать щелочей и соединений цинка. Хорошие результаты дает применение Э с бетаинами. Приведены рецептуры косметич. средств с применением Э. С. Гуленко

9Н486. **Диоксиацетон — вещество, окрашивающее кератин.** Blau Saul, Kanof Norman B., Simonson Louis. Dihydroxyacetone (DHA). A keratin coloring agent. «Arch. Dermatol.», 1960, 82, № 4, 501—503 (англ.).—Рекомендуется применять в препаратах для загара диоксиацетон (I), представляющий собой продукт распада глюкозы. Р-ры I при нанесении на кожу придают кератину окраску от светло-желтого до коричневого цвета. Проведенные испытания на живых объектах показывают, что I не раздражает кожу и не вызывает аллергии при применении в течение 30 дней. Гистологич. испытания указывают, что никаких побочных нежелательных р-ций также не наблюдается. I не защищает кожу от действия УФ-лучей. Цвет кожи, приобретенный при применении средств, содержащих I, не меняется при действии воды. И. Вольфензон

9Н487. **Основы для перманентной окраски волос.** Cook Marvin K. Bases for permanent hair dyes. «Drug and Cosm. Ind.», 1960, 87, № 3, 316—317, 407—411 (англ.).—При составлении средств для окраски волос очень важным является правильный подбор основы для введения красителя. В большинстве случаев красители вводят в шампуни, кремы или спец. р-ры. Современные основы для красителей представляют собой тщательно сбалансированный комплекс в-в, каждый из которых имеет свое назначение. Эти в-ва предохраняют волосы от избыточного набухания и разрушения под влиянием щелочей. Примерная рецептура основы (в %): пропиленгликоль 10, олеиновая к-та 35, полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат 10, изопропиловый спирт 5, вода 29, аммиак (20° Bé) 11. Введение в основы цетилового спирта в виде р-ра в изопропиловом спирте дает хорошие результаты. Для получения средств для окраски волос в виде кремов применяют воскообразный продукт, получающийся при добавлении к 284 *г* расплавленной стеариновой к-ты 667 *г* амида, полученного взаимодействием стеариновой к-ты и диоксидиэтилентриамина. 3 *г* массы растворяют в 33 *г* изопропилового спирта, добавляют 67 *г* красящего р-ра. Смесь 1 объема этого р-ра с 2 объемами 4,5%-ной H_2O_2 имеет кремообразную консистенцию. Применяется также продукт р-ции эквимолекулярных кол-в олеиновой к-ты и амида, полученного взаимодействием олеиновой к-ты и диэтилэтилендиамина в виде 60%-ного р-ра в изопропиловом спирте. Этиловый и изопропиловый спирты, оксиспирты, глицерин, пропиленгликоль служат в различных комбинациях для солюбилизации красящих в-в. Для предотвращения процессов окисления, потемнения красок в основы вводятся сульфит Na, тиогликолевая к-та, меркаптаны и другие в-ва. К новым в-вам, применяющимся в основах, относятся детергенты (амиды, полученные взаимодействием жирных к-т и продуктов гидролиза белков, которые хорошо адсорбируются на волосах) и силиконы, предотвращающие разрушительное действие щелочей. И. Вольфензон

9Н488. **Влияние мыльных растворов на набухание и размягчение волос. II. Размягчение волос.** Habicht L. Der Einfluß von Seifen — Lösungen auf die Quellung und die Erweichung des Haares II: Die Erweichung des Haares. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 2, 101—105 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—Описаны два метода определения сопротивления волос срезу в водных и мыльных р-рах: весовой (ВМ) и маятниковый (ММ). ВМ измеряется в основном только сила сопротивления кутикулы. Более точную величину работы, необходимую для разреза волоса, дает ММ. Показано, что размягчение волос, измеренное ММ в мыльных р-рах сильнее, чем в водных. С повышением т-ры (20—50°) волосы размягчаются сильнее (определение ВМ), причем степень размягчения не зависит от применения водных или мыльных р-ров. Максим. величина размягчения волос (определение ММ) зависит от конц-ии мыльного р-ра и от состава мыла. Мыла, содержащие смешанные жирные к-ты, вызывают более сильное размягчение чем мыла, содержащие чистые жирные к-ты. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 16, 66698. А. Войцеховская

9Н489. **Применение газовой хроматографии в производстве косметических препаратов и мыла.** Ruys A. H., Heide R. ter. Anwendung der Gaschromatographie der kosmetischen- und Seifen-Industrie. «Seifen-Öle-Fette-Wachse», 1960, 86, № 2, 35—38 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Описано применение газовой хроматографии в косметике, мыловарении. При определении состава р-рителя лака для ногтей получена хроматограмма, идентичная с хроматограммой смеси этилацетата, *н*-бутанола, *н*-бутилацетата и толуола (разделение проведено на колонке с 20% апиезона L на Embacel, диам. 4 *мм*, высота 2,5 *м*, т-ра 87°, детектор пламенно-ионизационный; газ-носитель — водород, скорость 40 *мл/мин*; проба 0,3 *мл*). При разделении метиловых эфиров кокосового масла на аналогичной колонке при 215° (скорость подачи водорода 55 *мл/мин*, проба 1,5 *мл*) идентифицированы метиловые эфиры к-т: масляной, капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, олеиновой и стеариновой. При разделении метиловых эфиров говяжьего сала выделены метиловые эфиры к-т: каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, олеиновой и стеариновой. Показана возможность определения примесей, фальсификации и наличия стабилизаторов в эфирных маслах на примере апельсинного и цитронеллового масел. Т. Рудольфи

9Н490. **Введение в парфюмерию, натуральные и синтетические душистые вещества.** Bassiri Taghi. Introduction à l'étude des parfums, matières premières aromatiques d'origine naturelle et de synthèse. Paris, Masson et Cie, 1960, 279 p., ill., 38 NFr. (франц.)

9Н491. Способ консервирования соцветий, например, лаванды. Сокол В. А. Авт. св. СССР 128963, 1.06.60.—Патентуется способ консервирования соцветий, напр. лаванды, который заключается в том, что с целью обеспечения стабильности выхода и качества эфирного масла, получаемого из консервированных растений, соцветия сохраняют в 5—10%-ных водн. р-рах сернокислой меди. Это позволяет сохранить первоначальное содержание эфирного масла в соцветиях без изменения его качества в течение трех (и более) месяцев. Способ создает возможность изучения семенного поколения и отбора высокопродуктивных растений лаванды. Н. Любошиц

9Н492. Способ получения изоэвгенола. Полякова С. Г., Хольмер О. М., Лебедев И. М., Даев Н. А., Новикова Е. С., Ечина А. А. Авт. св. СССР 126879, 10.03.60.—Патентуется способ получения изоэвгенола (I) путем дегидратации 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1 (II), который заключается в том, что с целью повышения выхода, процесс проводят в паровой фазе над активной окисью алюминия при 200—215° и остаточном давл. 1 *мм*. Пример. Дегидратацию II осуществляют в каталитич печи, которую нагревают до 215—225° и создают в системе остаточное давл. 1 *мм*. В испаритель из капельной воронки загружают 125—150 *г* расплавленного II и, нагревая испаритель, пропускают пары II через каталитич. печь со скоростью 220—260 *г/л* катализатора в час. По мере испарения в испаритель добавляют расплавленный II. Образующийся в результате р-ции I конденсируют в холодильнике и собирают в приемник. На 900 *г* II получают 720 *г* технич. I с $n^{20}D$ 1,5750. После перегонки в вакууме получают 636 *г* I, т. кип. 102—104°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5760, d_{20}^{20} 1,0870, содержание I 99,5%, т. пл. ацетата 79,8—80,4°. Одновременно получают 28 *г* обратного II, из которого дополнительно получают 14 *г* очищ. I. Общий выход I 80,2% от теоретич., считая на взятый II. Н. Любошиц

9Н493. Способ получения кумарина. Воронин В. Г, Братус И. Н. Авт. св. СССР 130518, 5.08.60.—Патентуется способ получения кумарина при конденсации малонового эфира с салициловым альдегидом, который заключается в том, что, с целью сокращения числа стадий, увеличения выхода продукта и смягчения условий р-ции, декарбоксилирование 3-карбэтоксикумарина осуществляют путем обработки его бисульфитом Na или K с последующим разложением серной к-той. Пример. К 89,5 *г* 3-карбэтоксикумарина добавляют 73 *г* $K_2S_2O_5$ в 140 *мл* воды и смесь нагревают при перемешивании в течение 2 час., при этом отгоняется 80 *мл* воды, а т-ра поднимается до 105°. После охлаждения до 50° добавляют 100 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,82) и ведут нагревание до 125°, причем отгоняется еще 40 *мл* воды. Затем после 15-минутной выдержки при 125° добавляют 125 *мл* воды, охлаждают до 20, промывают водой до нейтр. р-ции на конго и перегоняют в вакууме. Получают 48,4 *г* продукта с т. пл. 64°. Н. Любошиц

9Н494. Способ получения гидратропового спирта. Голованенко Б. И., Меняйло А. Т., Иванов Л. Л. Авт. св. СССР 129651, 1.07.60.—Патентуется способ получения гидратропового спирта (I) из метилстирола, заключающийся в том, что, в целях упрощения процесса, триизобутилалюминий подвергают переалкилированию α-метилстиролом и полученный три-(2-фенилпропил)-алюминий окисляют воздухом в алкоголят с последующим гидролизом последнего водн. р-ром щелочи. Для увеличения выхода I переалкилирование осуществляют с добавкой ацетонилацетоната Ni. Пример. 40 *г* 30%-ного р-ра триизобутилалюминия, 70 *г* α-метилстирола и 90 *мг* ацетонилацетоната Ni, предварительно растворенного в безводн. октане, нагревают 3 часа (130—140°). При этом выделяется 4,6 *л* изобутилена. Затем при энергичном перемешивании пропускают воздух со скоростью 10—15 *л/час*, охлаждая колбу снаружи водой. Воздух, выходящий из зоны р-ции, содержит по анализу в начале опыта 2—3%, а в конце 20—21% кислорода. После этого колбу нагревают до 70° и пропускают воздух еще 1 час. Гидролиз производят добавлением 10%-ного р-ра NaOH при 60—80°. Отделяют масляный слой и разгоняют на ректификационной колонке, получая 45 *г* непрореагировавшего α-метилстирола, 20,1 *г* I с выходом по триизобутилалюминию 81% и по α-метилстиролу 71% теоретич. I применяется для парфюмерных композиций с запахом сирени. Н. Любошиц

9Н495. Метод получения циклических кетонов. Isler Otto, Montavon Marc, Rüegg Rudolf, Saucy Gabriel, Zeller Paul. Verfahren zur Herstellung von Ringketonen. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 335517, 28.02 59.—Патентуется получение кетона 2,6,6-триметилциклогексен-2-диона-1,4 (I) и его монокеталя 2,6,6-триметил-4-этилендиоксициклогексен-2-она-4 (II), которые могут быть использованы как душистые в-ва, и промежуточное сырье для синтеза некоторых природных красителей (зеаксантин, криптоксантин, родоксантин и т. д.). Исходным сырьем для получения служит 2,6,6-триметилциклогексен-1-он-(III), получаемый из изофорона; окислением II надуксусной к-той (через невыделяемый промежуточный оксид) и гидролизом получают 2,6,6-триметилциклогексен-2-ол-1-он-4 (IV). Дальнейшее окисление IV хромовой к-той, *трет*-бутилхроматом или алкоголятами Al в инертном р-рителе (C_6H_6, CH_2Cl_2) приводит к I. Нагреванием I с этиленгликолем в присутствии кислого катализатора получают II. Восстановлением I Zn в лед. CH_3COOH можно перейти к 2,6,6-триметилциклогександиону-1,4 (V), который образует аналогично I, 2,6,6-триметил-4-этилендиоксициклогексанон-1 (VI). Пример. К 138 *г* III в 50 *мл* лед. CH_3COOH при перемешивании за 2 часа добавляют 160 *мл* CH_3COOH (530 *мл* CH_3COOH на 1 *мл* р-ра) при 0°—10° и оставляют на сутки при 20°. Добавлением щелочи со льдом достигают слабощел. р-ции (pH 8,3) и смесь встряхивают в течение часа. Экстрагируют эфиром и после удаления р-рителя при перегонке получают IV, т. кип. 110—112°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,501, λ(макс.) 226 *мμ* (в петр. эфире), т-ра плавления фенилсемикарбазона (ФС) 189—190°. 154 *г* III растворяют в 200 *мл* CH_3COOH и 500 *мл* воды и при перемешивании и охлаждении ($\leqslant 30°$) добавляют 70 *г* хромового ангидрида в 200 *мл* воды. После окончания окисления получают I с т. кип. 92—94°/ /11 *мм*, $n^{20}D$ 1,490, λ(макс.) 238 *мμ*, в петр. эфире, ФС, т. пл. 190°, при вторичном расплавлении т. пл. 230°. К 65 *г* в 250 *мл* CH_3COOH прибавляют Zn-пыль при т-ре $\leqslant 50°$. После часового перемешивания добавляют 1000 *мл* воды. Экстрагируют петр. эфиром, из которого выпадают кристаллы V, т. пл. 63—65°, λ(макс.) между 220—280 *мμ*, ФС, т. пл. 218—220°. 34,6 *г* I, растворенного в 100 *мл* C_6H_6, нагревают с 19 *г* этиленгликоля и 0,2 *г* толуолсульфокислоты. Получают II с т. кип. 65°/0,03 *мм*, $n^{20}D$ 1,490, λ(макс.) 225 *мμ*; VI имеет т. кип. 70—71°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,469. Н. Соловьева

9Н496. Метод получения циклических кетонов. Isler Otto, Montavon Marc, Rüegg Rudolf, Saucy Gabriel, Zeller Paul. Verfahren zur Herstellung eines Ringketons. [F. Hoffman-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 338189, 30.06.59.—Патентуемый метод получения циклич. кетона 2,6,6-триметилциклогександиона-1,4 (I) заключается в том, что оксикетон 2,3,3-триметилциклогексен-2-ол-1-он-4 (II), получаемый при окислении 2,6,6-триметилциклогексен-1-она-4 (III) (см. реф. 9Н495) изомеризуют непосредственно в I при действии на II минер. к-ты, $ZnCl_2$, бисульфита K, толуолсульфокислоты и т. д. Пример. 100 ч. II, 2 ч. толуолсульфокислоты в 200 об. ч. C_6H_6 кипятят с обратным холодильником в течение 12 час. После охлаждения добавляют 2 ч. $NaHCO_3$ и перемешивают с 200 ч.

нейтр. Al_2O_3. Фильтруют, осадок промывают 800 об. ч. C_6H_6, последний удаляют в вакууме, остаток встряхивают с петр. эфиром (80—110°). Из р-ра петр. эфира выпадают кристаллы I, т. пл. 63—65°. Приведены другие примеры. Н. Соловьева

9Н497. **Метод получения циклических лактонов.** Hundsdiecker Heinz, Erlbach Heinrich. Verfahren zur Herstellung von cyclischen Lactonen. [Vogt & Co., Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 972160, 27.05.59.—Макроциклич. лактоны (I) с 11—17 атомами С в цикле с выходом 85—77% получают при нагревании гетерог. смеси ω-галоидокислоты с карбонатами щел. металлов в индиферентном р-рителе [метилэтилкетон (II), полифункциональные кетоны]. Примеры. К 100 *г* тонкораздробленного K_2CO_3, взмученного в 2 *кг* II, добавляют в течение 30 час. 5%-ный р-р 15-йодпентадекановой к-ты при кипении р-рителя. Главная часть флегмы возвращается обратно в аппарат, а небольшая часть отбирается для выделения I. После прибавления всей к-ты смесь нагревают еще 1 час. Получают 27—28 *г* пентадеканолида с т. кип. 112—114°/ /0,2 *мм*. Из 9,4 *г* 11-йодундекановой к-ты при добавлении к 20 *г* K_2CO_3 в 600 *мл* II за 120 час. получают ундеканолид с выходом 77,5%. Н. Соловьева

9Н498. **Получение ментена-3 диспропорционированием.** Bain Joseph P., Gary Wilbur Y. Disproportionation method for producing menthene-3. [The Glidden Co.]. Пат. США 2933542, 19.04.60.—Ментен-3 (I) получают частичным диспропорционированием водорода в моноциклич. ментадиенах: α- и γ-терпиненов, терпинолена, $\Delta^{2,4(8)}$-, $\Delta^{3,8(9)}$- и $\Delta^{2,4(5)}$-*п*-ментадиенов, образующихся при кислотной изомеризации пиненов, дипентена (II) или их смеси. Ментадиены обрабатывают 0,5—5% катализатора гидрирования (5%-ного Pd/C, скелетного Ni, формиатного Ni, медноникелевого и др.) при осторожном кипячении во вращающемся автоклаве до образования наибольшего кол-ва I, характеризуемого понижением содержания двойных связей на 25—75% определяемого спектрометрически или бромированием. Р-цию приостанавливают охлаждением реакционной массы. В этих условиях не подвергаются диспропорционированию, содержащиеся в исходной смеси *п*-ментадиены-1,8. Выделенный I очищают перегонкой на колонке. Полное диспропорционирование приводит к образованию цимола (III) и ментана (IV). Пример. Смесь ментадиенов, содержащую 20% II и 5% камфена (V) кипятят с 5% формиатного Ni. Через 12 час. спектрографич. анализ показывает наличие в реакционной смеси 35% I, небольшого кол-ва *п*-ментена-2, *п*-ментена-4(8), *п*-ментена-1, III, небольшое кол-во ментанов и неизмененные II и V. Массу охлаждают, фильтруют и фракционируют на колонке. Фракции, не содержащие I, снова подвергают р-ции до образования III и IV. Г. Молдованская

9Н499. **Очистка псевдоионона.** Wilkinson Peter Alfred, Tebby John Caesar. Purification of pseudoionone. [Glaxo Laboratories Ltd]. Англ. пат. 848287, 14.09.60.—Предложен метод очистки псевдоионона (I), образующегося в синтезе ионона, обработкой I бисульфитом щел. металла или аммония (при мол. отношении бисульфита к I равном ~1 : 1,9) с образованием производного моносульфоновой к-ты и удалением примесей с использованием различной растворимости последних и бисульфитного комплекса в водн. среде. Выделяют I с выходом 64% (по методам очистки 49—55%). Пример. Кипятят 1 час при перемешивании 2 *кг* лемонграссового масла, содержащего 74% цитраля, 4 *л* $(CH_3)_2CO$ и 100 *г* тонко-измельченного $Ba(OH)_2$. К охлажд. до 50° р-ру добавляют 25%-ный р-р NH_4Cl, отделяют органич. слой и удаляют р-ритель. Остаток кипятят 16 час. при перемешивании с 1 *кг* $Na_2S_2O_5$ в 4 *л* воды и 600 *мл* спирта, денатурированного метиловым спиртом, затем отгоняют спирт и 4 раза экстрагируют примеси изопропиловым эфиром (II). Для разложения водн. бисульфитного комплекса перемешивают его 2 часа при 20° с 2 *л* 20%-ного р-ра NaOH и 2 *л* II. Отделяют водн. слой и снова кипятят 1 час при перемешивании с 0,5 *л* 20%-ного р-ра NaOH и 2 *л* II, затем экстрагируют 2 *л* II. Экстракты объединяют, промывают водой и сушат. После удаления II получают I, выход 64%, содержание I 94%. Вместо водн. денатурированного спирта можно применять водн. диоксан или *изо*-C_3H_7OH, а вместо II — серный эфир. Г. Молдованская

9Н500. **Способ приготовления концентрата краски для волос.** Седлер А. И. Авт. св. СССР 130628, 5.08.60.—Патентуется способ приготовления концентрата краски для волос, который заключается в том, что с целью увеличения стабильности препарата в состав композиции вводят экстракт (Э) крушинной коры. Для изготовления концентрата в горячую воду вносят Э и кипятят 5—8 мин. В полученный р-р добавляют *п*-фенилендиамин (I) и резорцин (II) и кипятят еще 5 мин., после чего в кипящую массу доливают при помешивании глицерин (III). Готовый концентрат охлаждают и фильтруют. При окраске волос концентрат разбавляют горячей водой, добавляют жидкое туалетное мыло и р-р хорошо перемешивают. Краску наносят ватным тампоном и через 8—10 мин. волосы промывают теплой водой с мылом. Рецептуры (в %): 1) I 4,35, II, 2,17, Э 2,17, III 4,35, вода 86,96, цвет черный, темно-каштановый; 2) I 4,3, II 7,7, Э 2,2, III 5,0, вода 80,8, цвет от темно- до светло-каштанового; 3) I 4,2, II 5,0, Э 2,2, III 5,0, вода 83,6, цвет от темно-русого до белокурого. Н. Любошиц

9Н501. **Способ производства препарата для холодной завивки волос.** Hronský Karel. Způsob výroby přípravku pro kadeření vlasů za studena. Чехосл. пат. 92690, 15.11.59.—Патентуется препарат для холодной завивки волос, приготовленный на основе тиогликолятов и содержащий питательные в-ва (холестерин и лецитин), эмульгатор (сульфированные высшие жирные спирты) и буферный р-р, поддерживающий pH 7,5—8. Этот препарат дает хорошие результаты на крашеных, часто обесцвечиваемых и седых волосах, которые, при применении современных препаратов, желтеют. Волосы не портятся, достаточно красивы и блестящи. Примеры. Готовят составные части препарата (в *г*): а) тетраборат Na 5, Na_2CO_3 5, триэтаноламин 5, дистил. вода 85; б) 50%-ный р-р тиогликолята аммония 5, сернистокислого триэтаноламина (который получают насыщением р-ра 50 вес. ч. триэтаноламина в 50 вес. ч. воды сернистым газом) 5; в) парафиновое масло 3, моностеарат глицерина 30, глицерин 10, продукт конденсации окиси этилена и лаурилового спирта 5, ланолин 3, сульфированные высшие жирные спирты 10 (цетиловый спирт поливинилпирролидон 1, холестерин 1,3, лецитин 1,2, дистил. вода 40, отдушка 0,5). Для приготовления препарата смешивают (в вес. ч.): (а) 50, (б) 15, (в) 10 и дистил. воду до 100. Способ употребления: на деревянные или пластмассовые бигуди накручивают смоченные препаратом отдельные пряди волос толщиной 1 *см*, шириной 6 *см*, после чего на голову надевают игелитовую шапочку и обертывают махровым полотенцем. Оставляют на 30—45 мин Время действия зависит от качества волос и его необходимо контролировать. Затем волосы фиксируют и окисляют р-ром, состоящим из (в вес. ч.): лимонной к-ты 1,5, гексаметилентетрамина 0,7, бромистого калия или натрия 3,5, сульфированных высших жирных спиртов 0,5, дистил. воды до 100. Н. Куприянова

9Н502. **Способ химической завивки волос.** Быков А. А. Авт. св. СССР 128586, 15.05.60.—Патентуется способ хим. завивки волос, заключающийся в том, что с целью повышения стойкости завивки и устранения вредного воздействия химикатов на руки парикмахера, предварительно навитый вокруг цилиндрич. стержня и изолированный резиновой оболочкой локон последо-

вательно обрабатывают сначала водн. р-ром, содержащим 4—6% кислого сульфида аммония и 10% формальдегида, а затем р-ром, содержащим окислитель и соли хрома для задубливания волос. Р-ры вводят внутрь резиновой оболочки зажимного патрона путем прокалывания оболочки полой иглой. Приведены схема и описание зажимного патрона. После обработки патрон снимают, волосы промывают, укладывают и сушат.
Н. Любошиц

9Н503. **Твердые препараты против пота.** Teller W. Kedzie, Tysdal Elmer B. Stable anti-perspirant stick. [Pharma-Craft Co., a division of Joseph E. Seagram & Sons, Inc.]. Пат. США 2933433, 19.04.60.—Патентуется гелеобразный состав против пота, в основе которого содержится (в %) 4—12 стеарата натрия (I), 4—45 воды, 56—87 спирта и 1,5—6 изопропилмиристата (II) или изопропилстеарата (III), стабилизирующих состав [соотношение I и II (или III) равно 1,75 : 1], диспергирован гель $Al(OH)_3$ (2—14%), являющийся активным агентом. Состав обладает приятным холодящим действием и не оставляет неприятных воскообразных остатков. Пример. При перемешивании осторожно добавляют (в %) 6,34 воды к 9,05 10%-ного Al_2O_3 и образующийся гель присоединяют к приготовленной нагреванием до 70° (до полного растворения I) смеси 0,23 гексахлорофена, 67,7 спирта, 6,77 I, 1,35 карбитола, 1,81 II (или III), 6,34 воды и 0,41 отдушки. Перемешивают смесь 15 мин. при ~62—65° и выливают в формы.
Г. Молдованская

9Н504. **Дезодорирующие составы.** Scanlan James J. Deodorant composition. [American Chicle Co.]. Пат. США 2922747, 26.01.60.—Патентуются дезодорирующие составы для рта в виде жевательной резинки или таблеток весом ⩾ 1,54 *мг*, содержащие нетоксичные эфиры жирных к-т и глицерина, эфиры высших спиртов, фосфатиды, сульфолипиды и пр., с частицами размером 0,1—2,0 μ. Водн. р-р липидов, содержащий поверхностноактивный эмульгатор (спаны, тритон и др.), смешивают с носителем и добавляют лаурилсульфат Na. Примерный состав таблетки (в *мг*): сахар 1,577, маисовая патока 0,031, ароматич. в-ва 0,006, стеарат Mg 0,004, водорастворимая медная соль хлорофиллина 0,004, липиды 0,002. К смешанному с сахаром хлорофиллу добавляют смесь 20%-ной эмульсии липидов с глюкозой, воду и остальные ингредиенты.
Г. Молдованская

См. также: Об эфирном масле растения *Mentha Roylinaßenth* 9С738. Изменчивость хим. признаков у мяты сахалинской 9С739. О дегидратации терпинеона 9Ж256

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

IX

Рефераты 9П1—9Р108 **№ 9** **10 мая 1961 г.**

П. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина, В. И. Пахомов, П. Я. Френкель*

9П1. **Пластические массы.** Schneider Paul. Kunststoff-Rohstoffe. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, **102**, № 10, 402—405 (нем.; рез. англ.).—Обзор. Приведены данные по потреблению пластмасс странами Западной Европы и США в 1956—58 гг. и рассмотрены методы получения и модификации, свойства и применения полиэтилена, полиолефинов, полистирола, полиакрилатов, фторсодержащих полиолефинов, поливинилхлорида, полиамидов, полиэфирных смол, эпоксидных смол, жидких сополимеров бутадиена и стирола и полиуретанов. Библ. 61 назв. И. Беркович

9П2. **Анализ потребления синтетических смол.** Сакисака Масада. «Никкакё гэппо, Nikkakyo geppo», 1960, **13**, № 2, 81—90 (японск.).—Приведен анализ потребления синтетич. смол и пластмасс в Японии за период 1953—1958 гг., в частности, рассмотрены основные направления применения в машиностроении, в качестве клеев, для изготовления лакокрасочных покрытий, в строительстве и др. На основании проведенного анализа сделана попытка вывести индексы, по которым можно было бы определить потребность в синтетич. смолах и пластмассах. В. Иоффе

9П3. **Промышленность пластмасс во Франции.** Frisch Alfred. Die Kunststoffindustrie in Frankreich. «Wirtschaftsdienst», 1960, **40**, № 7, 406—407 (нем.).—За последние 10 лет во Франции отмечается непрерывный рост пром-сти по произ-ву и переработке пластмасс (ПМ). В 1958 г. было произведено 210 тыс. *т* ПМ, что составляло ~4,3 *кг* на душу населения. Приведены данные роста произ-ва некоторых видов ПМ за 1954—1959 гг. Отмечена тенденция к уменьшению импорта и увеличению экспорта ПМ. Приведены общие данные о структуре пром-сти по произ-ву и переработке ПМ во Франции. И. Беркович

9П4. **Австрийские заводы пластмасс.** Gabriel O. Die Österreichischen Kunststoffwerke Heinrich Schmidberger A. G. «Österr. Chem.-Ztg.», 1960, **61**, № 9, 261—265 (нем.).—Краткий обзор развития з-дов пластмасс (ПМ) фирмы Heinrich Schmidberger A. G.— самой крупной фирмы по произ-ву ПМ в Австрии — с момента организации (1922 г.) до настоящего времени. Указан разнообразный ассортимент материалов и изделий, выпускаемых фирмой в настоящее время, и приведены данные, характеризующие непрерывный рост кол-ва экспортируемых фирмой в разные страны ПМ и изделий из них. И. Беркович

9П5. **Современные достижения в области высокополимеров.** Mark H. F. Recent developments in the field of high polymers. «Chemistry and Industry», 1960, № 21, 568—571 (англ.).—Приведены краткие характеристики новых видов высокополимеров: волокон и волокнообразующих веществ, пластмасс и эластомеров. С. Иофе

9П6. **Воздухопроницаемые пластмассы.** Ljungquist Ingvar. Plast som «andas». «Plastvärlden», 1960, **10**, № 5, 275—276 (шведск.).—Краткий обзор методов придания воздухопроницаемости пластмассам (ПМ) путем введения в них пористых систем, перфорирования водонепроницаемых ПМ, добавки к ним волокон, способных к набуханию, понижения водоупорности ПМ гидрофобизирующими составами, напр. кремнийорганич. маслами и др. Библ. 5 назв. Л. Песин

9П7. **Сырье для поливинилхлорида.** Dey S. K., Bhatnagar R. K., Kuloor N. R. Carbide or alcohol for PVC resins. «Chem. Age India», 1960, **11**, № 1, 58—68 (англ.).—Приведен экономич. анализ двух методов получения поливинилхлорида (ПВХ) — исходя из Ca_2C и C_2H_5OH — применительно к условиям Индии. Сделан вывод о необходимости постройки з-дов по произ-ву ПВХ с использованием C_2H_5OH и о расширении в будущем сырьевой базы за счет применения CaC_2. Приведены данные по произ-ву и потреблению ПВХ в США и странах Западной Европы, а также стоимость тонны ПВХ в разных странах. Е. Замбровская

9П8. **Анализ полиэфирных смол методом хроматографии на бумаге.** Kuninori Takesi, Takubo Mikio, «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater», 1960, **33**, № 4, 167—171 (японск., рез. англ.).—Методом хроматографии на бумаге определяли двухосновные к-ты и многоатомные спирты, являющиеся исходными компонентами для синтеза полиэфирных смол (фумаровая к-та, малеиновый и фталевый ангидриды, глицерин, пентаэритрит, этиленгликоль, триметилолпропан и т. д.). Анализируемую полиэфирную смолу омыляли, спирты отделяли от солей двухоосновных к-т, а затем из солей с помощью ионообменных смол получали свободные к-ты. Значения показателя R_f, которые были получены для к-т и спиртов, выделенных из продуктов омыления, сравнивали со значениями R_f, найденными в контрольном опыте. З. Михайлова

9П9. Определение коэффициента теплопроводности термопластов в области температур от 20 до 200°. Frielingsdorf Hans. Messung der Temperaturleitzahl thermoplastischer Kunststoffe im Bereich von 20 bis 200° C. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, **32**, № 4, 291—297 (нем.; рез. англ., франц.).—Описан способ определения коэф. теплопроводности (КТП) термопластов в области т-р от 20° до т-ры размягчения, а также дана схема разработанного для этого прибора. Приведена формула для расчета КТП на основании данных замеров изменения т-р внутренней стенки цилиндра из испытуемого материала во времени и изменения линейных размеров цилиндра в зависимости от т-ры. На кривых представлены зависимости КТП полиэтилена различных уд. весов (0,92, 0,94 и 0,96), непластифицированного поливинилхлорида и полиамида от т-ры. Обсуждены пределы применимости и точность указанного способа. И. Беркович

9П10. Способ измерения и устранения статических зарядов на материалах из пластмасс. McLaughlin T. F., Jr. How to measure and control static charges on plastic webs. «Mod. Plast.», 1960, **37**, № 6, 120—121, 124, 192 (англ.).—Описаны метод измерения статического электричества (СЭ) и способы его устранения. Дана схема прибора для измерения СЭ и изложены его устройство, принцип действия и приемы работы на нем. Рассмотрены механич. методы снятия СЭ, напр. способ проводимости и нейтрализации, и хим. методы. Приведен перечень хим. соединений, пригодных для введения в пластмассы в качестве антистатического средства. М. Гурарий

9П11. Измерение электрических сопротивлений пластмасс электрометрическим методом. Антонов С. Н. «Пласт. массы», 1960, № 8, 59—60.—Разработана новая более чувствительная установка, позволяющая измерять уд. поверхностное сопротивление (ϱ_s) до $1 \cdot 10^{18}$ *ом* и уд. объемное сопротивление (ϱ_v) до $1 \cdot 10^{18}$ *ом·см* при толщине образца 2 *мм*. Описан принцип действия примененного струнного электрометра. Приведены принципиальная и полная схемы электрометрич. установки, принципиальная схема определения ϱ_v и ϱ_s при помощи электрометра и обработка результатов испытаний. Указано, что применение электрометра (вместо гальванометра) повышает чувствительность установки, а также отмечены простота метода, удобство эксплуатации установки и надежность получаемых результатов. С. Шишкин

9П12. Изучение микроструктуры труб, изготовленных методом намотки СВАМ. Иванов К. М., Газизова О. Н. «Пласт. массы», 1960, № 8, 29—31.—В результате исследования микроструктуры труб из стеклопластика (СП), используемых для шахтной крепи, выдерживающей в эксплуатационных условиях большую и длительную нагрузку, выяснено, что прочность труб, изготовленных из СВАМ методом намотки на связующем № 64, во многом зависит от микроструктуры СП: диаметра стекловолокна (СВ), равномерности распределения СВ в массе материала, плотности прилегания СВ друг к другу и поперечных слоев СВ к продольным, равномерности распределения связующего в массе СП и равномерности смачивания поверхности СВ связующим. Найдено, что прочность труб значительно снижается при наличии каверн, трещин и расслоения между слоями стеклошпона. Приведены методы изготовления образцов, шлифов и фотографирования шлифов. И. Блохина

9П13. Перспективы получения полиэтилена методом радиационной полимеризации. Bray B. G., Carstens R. A., Martin J. J., Thomas L. D. Look at radiation ethylene processing. «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 9, 255—260 (англ.).—Рассмотрены технич. и экономич. аспекты использования радиации (РД) для промышленного произ-ва полиэтилена. Предложена конструкция и дан метод расчета реактора для полимеризации. Реактор представляет собой стальной аппарат типа «труба в трубе» диам. 1,37 *м* и высотой 9,14 *м*. Диаметр центрального канала 0,305 *м*. Толщина наружной стенки 44,5 *мм*, внутренней 5 *мм*. Источник РД на спец. подъемном приспособлении помещают в центральный канал реактора. Удаление полимера осуществляют током инертной жидкости (вода или циклогексан) под давлением. Константа скорости р-ции для данного реактора $k = 0{,}0525\ K(I_s r_s)^{0,7}$, где K — константа радиационной полимеризации, I_s — интенсивность и r_s — расстояние от источника. При давл. 210 *кг/см²* для р-ции первого порядка экспериментально найдено $k = 2 \cdot 10^{-4}$/(час) (крентген/час)^{0,7} и вычислено $k = 0{,}0107$ час$^{-1}$. Производительность этого реактора 1,87 *кг-молей/час*. При годовой производительности 27 200 *т* необходимо 72 реактора. Вычисленная мощность источника РД $S = 4 \cdot 10^6$ *кюри*. Интенсивность РД на наружной стороне реактора 4,12 крентген/час. Для снижения излучения до 0,05 *м*рентген/час реакторы в блоке из 10 штук заключают в бетонную оболочку толщиной 1,376 *м*. Стоимость полиэтилена, полученного этим методом, зависит в основном, от стоимости источника РД и составляет при использовании отходов ядерного горючего, продуктов распада и Cs^{137} соответственно 0,61, 0,88 и 1,06 доллара за 1 *кг*. Стоимость полиэтилена, получаемого по методу Филипса, 66 центов за 1 *кг*. Использование радиационной полимеризации экономически выгодно, если з-д расположен вблизи атомного реактора. В. Гельперина

9П14. Регулируемые реакторы для производства полиэтилена. Weyermuller Gordon, Emge Leonard E. Monitor polyethylene reactors. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 2, 79—80 (англ.).—На з-де фирмы Celanese Plastics Co. (США, Техас), производящем ~18 100 *т* в год полиэтилена низкого давления по методу Филипса, установлена электронная и пневматич. аппаратура, которая обеспечивает точное регулирование и измерение т-ры и других показателей работы реакторов. Приведено краткое описание щитов управления для регулирования текучести, давления и т-ры в реакторах — многопозиционного электронного прибора для измерения т-ры в различных точках каждого реактора и приборов, регулирующих процесс рекуперации растворителя с точностью $< \pm 0{,}5°$ в пределах 60—85°. Процессы экструзии и охлаждения пластмасс также контролируются посредством электронных приборов. Отмечено, что постановка контроля произ-ва позволяет получать полиэтилен, удовлетворяющий чрезвычайно жестким требованиям. С. Иофе

9П15. Кристаллы полиэтилена в ксилольном растворе. Mitsuhashi Shigenobu. «Сэнъи когё сикэнсё кэнкю хококу, Bull. Text. Res. Inst.», 1959, № 51, 1—7 (японск., рез. англ.).—По методу Келлера получены кристаллы полиэтилена в ксилольном р-ре при температурном градиенте от т-ры кипения до ~20°. Форму, молекулярное строение и рост кристаллов исследовали методами электронной микроскопии и электронной дифракции. Полученные результаты показывают, что форма кристаллов определяется главным образом условиями кристаллизации, т. е. т-рой и конц-ией р-ра. Пирамидальные ромбические кристаллы являются, по-видимому, наиболее типичной формой кристаллов полиэтилена, получающихся из разбавленного ксилольного р-ра. Электронограмма показывает, что ромб состоит из четырех квадрантов, делящих друг друга по диагонали, и что цепи молекул являются наклонными. В кристаллах, состоящих из нескольких слоев, каждый последующий слой отклоняется от предыдущего на некоторый угол и, кроме того, на концах кристаллов появляется муаровый рисунок. По-видимому, слои могут находиться в любом положении по-

отношению друг к другу при росте, и кристаллы должны быть скручены. В дальнейшем предполагается выяснить соотношение между основным и последующим ромбами с помощью электронного микроскопа IEM-5G, снабженного охлаждающим устройством. Резюме авторов

9П16. Прочность полиолефинов. Maegaard Sven. Polyolefiners styrke. «Plastic», 1960, **10**, № 3, 73—74 (датск.).—Многоосное растяжение полиэтиленовых и полипропиленовых пленок повышает в несколько раз прочность на разрыв (для полиолефинов низкого давления до 10 раз). Растянутые пленки обладают меньшей воздухо- и паропроницаемостью, чем нерастянутые. Отмечено, что нагруженные трубы из жесткого полиэтилена через 50 лет (данные получены экстраполяцией) будут иметь предел прочности при разрыве 65 *кГ/см²*, а трубы, растянутые в продольном направлении, 130 *кГ/см²*. Л. Песин

9П17. Применение полиолефинов в химическом аппаратостроении. Mehnert K. Polyolefine im chemischen Apparatebau. «Ind.-Anz.», 1960, **82**, № 48, 758—759 (нем.).—Приведены общие данные о свойствах полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП). Отмечено, что некоторые свойства ПЭ (модуль упругости, твердость, газопроницаемость и др.) находятся в зависимости от его уд. веса, а другие (вязкость расплава и растворов, ударостойкость и др.) — от мол. веса. ПП отличается от ПЭ более высокой т-рой размягчения, большими твердостью и теплостойкостью; однако в области низких т-р ударная вязкость ПП по мере снижения т-ры уменьшается значительно больше, чем у ПЭ. Благодаря высокой хим. стойкости полиолефины широко применяют в хим. аппаратостроении (трубы, фитинги, емкости, гальванич. ванны и др.). И. Беркович

9П18. Влияние тепловой обработки пленочных материалов на их проницаемость. Davis E. G., Karel M., Proctor B. E. Heat processing vs. permeability. «Mod. Packaging», 1960, **33**, № 7. 208—211, 283—284 (англ.).—Исследовано влияние тепловой обработки на газопроницаемость пленочных материалов (ПМ) и упаковочной тары, изготовленной из них. ПМ для испытаний были изготовлены из полипропилена, полиэтилена низкого давления, поликарбонатов, полиэтилентерефталата, политрифторхлорэтилена, поливинилфторида; испытуемыми газами являлись O_2 и CO_2. Образцы ПМ обрабатывали в автоклаве при 120° и давл. в 1,05 *ати* и хранили до испытания при 21—23° и 50%-ной относительной влажности. Для определения паропроницаемости из ПМ изготовляли мешочки, в которые помещали бумажные мешочки размером 100 × 75 *мм*, заполненные хлористым кальцием или агаром. Запечатанные пленочные мешочки подвергали термич. обработке в течение 30 мин. при 100°. После определения привеса мешочков их хранили при 38° в эксикаторе с относительной влажностью 91% и периодически взвешивали, пока не достигалась постоянная влажность; затем мешочки удаляли из влажной атмосферы и хранили перед каждым взвешиванием 4 часа в эксикаторе с хлористым кальцием. Испытания с агаром проводили несколько видоизмененным методом. В результате исследований установлено, что тепловая обработка имеет незначительное действие на газопроницаемость; паропроницаемость понижается для полиэтиленовых пленок, но возрастает для полиэфирных пленок, другие ПМ показали незначительные изменения. М. Гурарий

9П19. Стереоспецифическая полимеризация стирола. Шевляков А. С., Этлис В. С., Минскер К. С., Дегтярева Л. М., Федосеева Г. Т., Кучеренко М. М. «Хим. пром-сть», 1960, № 5, 362—367.—Исследована зависимость стереоспецифич. полимеризации стирола на катализаторе $Al(C_2H_5)_3$ с α-формой $TiCl_3$ от разбавления реакционной смеси, соотношения кол-в $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3$, соотношения кол-в стирола и $TiCl_3$ и т-ры р-ции. Полимеризацию стирола проводили в среде насыщенных углеводородов (*н*-гептан, гептановая фракция бензина) при 30—150° в атмосфере сухого N_2, сначала в стеклянных лабораторных реакторах, затем в 4- и 40-литровых автоклавах. Установлены оптимальные условия полимеризации: конц-ия $Al(C_2H_5)_3$ в р-ре 5—7%, мол. соотношение кол-в $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3$ 1 : 1, вес. соотношение кол-в стирола и $TiCl_3$ 12—20 : 1, т-ра р-ции 90—150°, время р-ции 3—5 час. Отмечено, что при стереоспецифич. синтезе полистирола можно применять мономер, ингибированный гидрохиноном или другими ингибиторами радикальной полимеризации. Определены свойства полученных полимеров. Особенно следует отметить высокую т-ру плавления (220°) полученного кристаллич. полистирола и почти полную его нерастворимость при обычных т-рах во всех известных растворителях. Л. Носова

9П20. «Диалюкс» — эфирно-виниловые прозрачные полимеры. Condorelli E., Spano L. Resine dialux-nuovi polimeri estero-vinilici trasparenti. «Poliplasti», 1960, 8, № 38, 13—17 (итал.).—В Италии на полузаводской установке начат выпуск сополимеров диметилитаконата со стиролом [«Диалюкс А» (ДА)] и диметилитаконата и стирола с акрилнитрилом [«Диалюкс В» (ДВ)]. ДА, ДВ, полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) имеют соответственно следующие физ.-мех. показатели: уд. в. 1,14, 1,14, 1,05, 1,19; коэф. лучепреломления 1,56, 1,54, 1,59, 1,49; прозрачность (%) 85, 84, 80, 86—89; водопоглощение (%) 0,12, 0,18, 0,05, 0,33; т-ру размягчения (°С) 113, 107, 90—100, 95—105; твердость по Роквеллу (шкала М) 88, 84, 60—80, 88—98; предел прочности при разрыве (*кГ/см²*) 585, 655, 350—550, 600—700; удлинение при разрыве (%) 1,66, 2,06, 0,8—1,5, 2—3; модуль упругости при растяжении (*кГ/см²*) 31 000, 36 000, 30 000—35 000, 27 000—33 000; предел прочности при изгибе (*кГ/см²*) 950, 1010. 900—1000, 900—1200; предел прочности при сжатии (*кГ/см²*) 935, 980, 800—1000, 900—1100. ДА и ДВ по сравнению с ПС и ПММА имеют бóльшую теплостойкость, а кроме того по сравнению с ПС бóльшую прозрачность и по сравнению с ПММА значительно лучшие формовочные свойства. Из ДА и ДВ изготовляют чашки, не деформирующиеся при соприкосновении с кипящей водой, корпуса домашних холодильников и др. Л. Песин

9П21. «Диалюкс» — эфирно-виниловые прозрачные полимеры. Condorelli Emanuele, Spano Levio. Resina Dialux. Nuevos polímeros estero-vinílicos transparentes. «Quimia», 1960, № 84, 11—15 (исп.).— См. РЖХим, 1961, 9П20.

9П22. Изготовление и применение труб и фитингов из политетрафторэтилена марки «Флюорофлекс». Thierry T. R. Fabrication and applications of «Fluoroflex» PTFE pipes and fittings. «Rubber and Plast. Age», 1960, **41**, № 5, 499, 501, 427, 429, 431, 432 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Кратко описаны свойства политетрафторэтилена марок тефлон и «Флюорофлекс-Т 1001», а также способ футеровки последним металлич. труб. М. Гурарий

9П23. Состояние производства и будущее фторсодержащих полимеров. Номагути Канзёси. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a., 1/1—1/16 (японск.).—Кратко изложена история развития произ-ва политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена и даны их физ.-мех., хим. и электрич. свойства. Перечислены фторсодержащие полимеры, вырабатываемые в различных странах, напр., сополимер винилиденфторида и перфторпропилена (эластомер вайтон-А, вырабатываемый компанией Дюпон), перфторбутилакрилатный каучук «Флуорел» и др. В. Иоффе

9П24. Физические свойства фторсодержащих полимеров. Нисиока Токуфу. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a. 2/1—2/12 (японск.).—Подробно рассмотрены физ.-мех. свойства политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена, в частности, вязкоэластич. свойства и ползучесть при различных температурах. В. Иоффе

9П25. Диэлектрические свойства и применение фторсодержащих полимеров. Ямаути Ацуси. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a. 3/1—3/12 (японск.).—Приведены диэлектрич. свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ) и политрифторхлорэтилена (ПФХЭ), в частности изменения этих свойств в интервале т-р от —100 до +350° для ПТФЭ и от —60 до +200° для ПФХЭ, при различных частотах и др. Показано, что уд. объемное сопротивление ПТФЭ уменьшается с $5 \cdot 10^{16}$ *омсм* при 120° до $8 \cdot 10^{14}$ *омсм* при 200°, в то время как у ПФХЭ в указанном интервале т-р изменение сопротивления составляет от 10^{16} до 10^{13} *омсм*. Приведены фторсодержащие полимеры, применяемые в электропромышленности. В. Иоффе

9П26. Механические свойства и применение фторсодержащих полимеров. Ясуда Тосиро. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a., 4/1—4/10 (японск.).—Подробно рассмотрены физ.-мех. свойства (прочность при разрыве, удлинение, текучесть и др.) политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена при т-рах до +200°. Кратко описано применение фторсодержащих полимеров в хим. пром-сти, машиностроении и др. В. Иоффе

9П27. Химические свойства и применение фторсодержащих полимеров. Кояма Тосинити. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a,. 5/1—5/10 (японск.).—Приведены данные по хим. стойкости политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена к действию различных агрессивных сред и хим. продуктов, а также по применению фторсодержащих полимеров. В. Иоффе

9П28. Переработка фторопластов. Танака Тосио. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a., 6/1—6/11 (японск.).—Для переработки фторопластов наиболее широкое применение получил метод прессования. Однако в последние годы успешно применяют экструзию, пресслитье и напыление. Описаны методы переработки фторопластов. В. Иоффе

9П29. Резание фторопластов. Кобаяси Акира. «Сб. лекций. S. l., Никкан когё симбунся», s. a., 7/1—7/8 (японск.).—Кратко рассмотрены вопросы резания фторопластов, в частности влияние формы фрезы и угла, под которым она расположена, при резании листового политетрафторэтилена со скоростью от 19 до 762 *мм/мин*. В. Иоффе

9П30. Исследование возможности применения фторопластовой основы для создания высокопрочной магнитной ленты. Баркова М. В., Калантарова М. С. «Тр. Всес. н.-и. ин-та звукозаписи», 1959, вып. 6, 105—118.—Дан краткий обзор высокопрочных основ, применяемых за рубежом для изготовления магнитных лент (МЛ). Проведены испытания пригодности пленки из фторопласта марки фторофоль в качестве основы МЛ. Разработаны две рецептуры магнитного лака, в состав которого входят магнитный порошок с игольчатой формой частиц (гамма-окисел железа) марки МПЗ-3 и средневязкий фторопласт С-42 с применением в одной из них смолы фенольного типа марки ВДУ, в другой — эпоксидной смолы марки ЭД-6. Указанные рецептуры обеспечивают стабильность лака, хорошее качество поверхности магнитного слоя и хорошую адгезию его к высокопрочной фторопластовой основе. Дана краткая характеристика физ.-мех. и электроакустич. свойств полученных МЛ на фторопластовой основе. Э. Тукачинская

9П31. Получение и свойства поливинилхлорида. Janotta. Herstellung und Eigenschaften des Polyvinylchlorid. «Plastverarbeiter», 1960, 11, № 5, 225—228 (нем.).—Приведены общие сведения об эмульсионном и суспензионном поливинилхлориде (ПВХ) и данные о некоторых свойствах пластифицированного и непластифицированного ПВХ. Показана зависимость удлинения и морозостойкости ПВХ от типа пластификатора и содержания его в материале, а также летучести пластификатора. Начало статьи см. РЖХим, 1960, № 20, 82992. И. Беркович

9П32. Полимеризация винилхлорида. Sabiac S. A. La polymerisation du chlorure de vinyle. «Kunststoffe-Plast.», 1960, 7, № 1, 41—42 (франц.).—Приведены преимущества блочной полимеризации винилхлорида по сравнению с эмульсионной и суспензионной полимеризацией. Новым этапом в процессе блочной полимеризации является использование горизонтального автоклава, вращающегося вокруг своей оси, в котором обеспечивается текучесть всей массы во время полимеризации. Такая технология позволяет точно регулировать отвод тепла, выделяемого при р-ции. Емкость автоклавов 12 $м^3$. Приведены данные по теплостойкости, прозрачности, влагопоглощению, диэлектрич. свойствам, растворимости, легкости переработки поливинилхлорида, полученного блочной полимеризацией. С. Иоффе

9П33. Хосталит. Хаттори Дзюндзи. «Когё дзайрё, Engng Mater.», 1960, 8, № 1, 23—29 (японск.).—Хосталит получен совмещением поливинилхлорида (ПВХ) с хлорированным полиэтиленом (ХП) комп. Хёхст (ФРГ). Хосталит (содержание ХП 56%) выпускают трех марок: Z 720/70 (латексный ПВХ), Z 840/70 и Z 870/70 (суспензионный ПВХ). Все марки Хосталита можно пластифицировать; кол-во вводимого пластификатора составляет 1—20%, при этом пластификатор не мигрирует. В качестве стабилизатора наиболее широко применяют малеинат дибутилолова, а в качестве пластифицирующих и стабилизирующих добавок — эпоксидные смолы и эпоксидированные фенольные соединения. Хосталиты марок Z 720/70, Z 840/70 и Z 870/70 имеют соответственно прочность при растяжении (испытания проведены на образцах размером 50,8 × × 12,7 × 1,0 *мм*) 448, 350 и 231 *кГ/см²*; уд. ударную вязкость (с надрезом) при 20° 40, 50 и 50 *кГсм/см²*, при 0° 8, 10 и 20 *кГсм/см²* (DIN 53453); прочность на изгиб (DIN 53452) 750, 545 и 196 *кГ/см²*; прочность на сжатие (DIN 53454) 1092, 868, 567 *кГ/см²*; твердость по Шору (шкала D) 80, 76 и 68. Приведены данные по хим. стойкости Хосталита и основные методы его переработки (литье под давлением, экструзия, каландрование и др.), а также области применения (листы, пленки, шланги, трубы, профилированные изделия, электроизоляционные покрытия). В. Иоффе

9П34. Усиление термопластов каучуками.—Toughening thermoplastic resins with rubbers. «Australas. Manufacturer», 1960, 45, № 2297, 44—51, 57—59 (англ.).—Обзор. Рассмотрены пути усиления термопластов, в частности модификация каучуками. Описаны способы получения бутадиен-стирольных, бутадиен-акрилонитрильных каучуков и модификация ими поливинилхлорида. Приведены рецептуры смесей и их свойства при различных соотношениях компонентов. Рассмотрен механизм усиливающего действия каучука. Библ. 25 назв. Е. Замбровская

9П35. Поведение непластифицированного поливинилхлорида при динамических нагрузках. Wintergerst Siegmund. Dynamisches Verhalten von Hart-PVC. «Kunststoffe», 1960, 50, № 5, 277—280, 1, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Приведены результаты исследования прочности трех марок (значение K_w: 60, 65 и 70, соответственно мол. в.: 33 000, 38 000 и 46 000) непластифицированного поливинилхлорида при циклически меняющихся изгибающих нагрузках. Приведены зависимость предела прочности, а также изменений нагрузок (циклов) до момента разрушения образцов

для всех трех типов поливинилхлорида от т-ры в пределах от —30 до +50°. Подробно рассмотрены вопросы, связанные с повышением т-ры образцов и затуханием колебаний в них в процессе испытаний. И. Беркович

9П36. **Специальные пленки, их свойства и переработка методом вакуумного формования.** Neitzert Willi. Spezialfolien für bessere Formungsqualität. Glasklare PVC-Folien — Eigenschaften und Verarbeitung durch Vakuum-Formung. «Plastverarbeiter», 1960, **11**, № 4, 177—180 (нем.).—В последние годы разработаны и выпускаются прозрачные пленки на основе непластифицированного суспензионного поливинилхлорида. Приведены общие данные о свойствах пленок из сополимера винилхлорида с винилацетатом и прозрачных пленок из непластифицированного поливинилхлорида, а также данные о вакуумном формовании упаковочных изделий из пленок и качестве получаемых изделий (прочность, теплостойкость и др.). И. Беркович

9П37. **Поливинилхлоридные пасты для покрытия ткани.** Clew J. R. PVC pastes for coated fabrics. Fibres and Plast., 1960, 21, № 6, 165—168, 171.—Приведены свойства пластифицированных поливинилхлоридных паст (ПП), наполнителей, пигментов и пластификаторов, применяемых для ПП, а также различные методы покрытия. Отмечено, что значительным прогрессом в области ПП является разработка тонкодисперсного поливинилхлорида (размер частиц 1—2 μ), что дает возможность простым перетиранием изготовлять пасты без летучих ингредиентов. Рекомендуется применять для паст в качестве добавок смолы, не образующие паст, что улучшает вязкость и свойства старения, повышает твердость и снижает стоимость. Рассмотрены значение и роль стабилизаторов и наполнителей и сформулированы требования к текучести ПП. Перечислены виды тканей, применяемых для покрытия, кратко описаны (со схемами) способы покрытия и приведены типовые режимы (т-ра нагрева, скорости движения лент и тиснения). М. Гурарий

9П38. **О получении пленок, нитей, поропластов и тиксотропных гелей из йодных комплексов поливинилового спирта и его сополимеров.** Ушаков С. Н. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 3, 643—646.—Проведена обработка пленок, нитей и поропластов из поливинилового спирта с содержанием ⩽ 2 мол. % остаточных ацетатных групп водными р-рами, содержащими от 0,1 до 2% солей KJ, NH_4J и др. или от 0,1 до 1% J_2. При этом происходит избирательная сорбция и образование комплекса йода с поливиниловым спиртом, обладающего широким антимикробным действием. Путем добавки тетрареактивного сшивателя при эмульсионной сополимеризации винилацетата, а затем при применении метода каталитического метанолиза в присутствии щелочного катализатора (KOH, NaOH, метилат Na) получены тонкодисперсные порошки поливинилового спирта, которые в водном р-ре обрабатывали J_2, KJ и р-рами красителей типа конго красный или борных соединений (борная к-та, бура) или их смесей при т-ре до 60°. При этом образуются гели с т. пл. 40—43°, которые в расплавленном состоянии вводят в организм животного. Л. Носова

9П39. **Надежность конических вентилей, применяемых на предприятиях, производящих поливиниловый спирт.** Weyermuller Gordon, Frevert J. W. Plug valves prove leakproof in polyvinyl alcohol plant. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 6, 37—38 (англ.)

9П40. **Растянутые листы из полиметилметакрилата.** Ladbury J. W. Stretched acrylic sheet. «Engng Mater. and Design», 1960, 3, № 6, 340—342 (англ.).—Растяжение листов из полиметилметакрилата в двух или нескольких направлениях приводит к значительному улучшению их свойств. Они обладают лучшей стойкостью к растрескиванию при напряжении и действии р-рителей, имеют повышенную прочность на удар и при растяжении, но несколько худшую прочность на сдвиг и сопротивление истиранию. Вытяжку листов производят при 130—160°. При конструировании приспособлений для вытяжки листов из полиметилметакрилата главной проблемой является конструкция зажимов листа, так как зажимы должны охлаждаться для увеличения прочности листа в области зажима. В. Лапшин

9П41. **Материалы для осветительной арматуры.** Ямада Тоси. «Когё дзайрё, Engng Mater.», 1959, **7**, № 10, 68—72 (японск.).—Полиметакрилаты применяют в осветительной арматуре в виде бесцветных или окрашенных прозрачных, полупрозрачных или матовых флуоресцирующих листов. Полиметакрилаты отличаются высокими оптич. свойствами (прозрачные — вероятно, самой высокой среди пластмасс светопроницаемостью, матовые — хорошей рассеивающей способностью), хорошо обрабатываются, обладают высокими механич. свойствами и погодоустойчивостью, что обеспечивает им определенные преимущества по сравнению с поливинилхлоридом и обычным полистиролом. Г. Мельников

9П42. **Автоматический контроль на заводе синтетических полимеров.** Berg Dana B., Keller Paul J. Safe synthetic-polymer plant has built-in quality control. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 2, 56—58 (англ.).—Фирма Rinshed-Mason (Детройт), выпускающая акриловые, алкидные, эпоксидные и другие синтетич. полимеры для нужд автомобильной, мебельной и других отраслей пром-сти, организовала автоматич. регулирование и контроль произв-ва полимеров. Каждая установка представляет собой замкнутую систему с непрерывной циркуляцией растворителя, состоящую из реакционного котла, конденсора, емкости для р-ра и других узлов. Все компоненты, как жидкие, так и твердые, загружают после отвешивания в систему, причем загрузка автоматически регистрируется и прекращается после подачи требуемых кол-в материала. Каждая система имеет отдельный щит управления, на котором производят регулирование всего процесса. Емкость реакционных котлов колеблется в пределах ∼13250—3785 *л*. Кроме производственных имеется также опытная установка с реакционным котлом на 378 *л*. Отмечено, что автоматизация всего процесса произв-ва полимеров обеспечивает также безопасность работы установок. С. Иофе

9П43. **Новый отвердитель для эпоксидных смол.** Tremain A. A novel curing agent for epoxide resins. «Adhesives and Resins», 1960, 8, № 3—4, 35—38 (англ.).—Отвердитель аминного типа «Сайнолайд 960» (I) применяют в кол-ве 55—65 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы с эпоксидным эквивалентом ∼200. Композиции с I обладают низкой вязкостью, малой токсичностью, низкой усадкой и экзотермой, высокими диэлектрич. и механич. свойствами. Время отверждения 12—240 час. при т-ре ∼20° или 4—18 час. при 50°. Смола «аралдит F», отвержденная I, после 15 час. при 50° имеет прочность на растяжение (для 65 и 45 вес. ч. I соответственно) 490 и 560 *кг/см*^{2}. Смола «Эпикот 828» с 65 вес. ч. I после 4 час. при 50° имеет диэлектрич. прочность 18—20 *кв/мм*, tg δ при 50 *гц* 0,008, при 1000 *гц* 0,011 (20°) и 0,278 (100°), при 10^4 *гц* 0,033 (20°) и 0,154 (100°), диэлектрич. проницаемость 3,02 (50 *гц*), 2,94 (1000 *гц*), 2,82 (10^4 *гц*), уд. объемное сопротивление $1{,}5 \cdot 10^{14}$ (20°), $2{,}4 \cdot 10^{9}$ (100°). Для ускорения отверждения добавляют 5—10 вес. ч. моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, салициловой к-ты, триэтаноламина. Композиции применяются для изготовления заливочных компанудов, слоистых пластиков, клеев, настилов для полов и т. д. В. Гельперина

9П44. **Литьевые композиции на основе эпоксидных смол.** Hilrich Max, Wallis Benedict L. Systems for casting. «Mod. Plast.», 1960, **37**, № 7, 102—104 (англ.).—Литьевые композиции на основе эпоксидных

смол применяют с различными наполнителями и усилителями, которые в значительных пределах изменяют свойства получаемых отливок. Низковязкие смолы применяют для приготовления литьевых композиций с большим кол-вом наполнителей. Полученные композиции легко обрабатываются и применяются в тех случаях, где не требуется высокой теплостойкости и хороших физ. свойств. Там, где требуются высокие теплостойкость и прочность, применяют высоковязкие смолы. Отмечено, что из-за большой адгезии эпоксидных смол к различным материалам форм при литье необходимо применять разделяющие агенты, напр., воска, силиконы, полиэтилен и другие. В. Лапшин

9П45. **Углеводородные смолы.** Brouwer C. J. M. Koolwaterstofharsen. «Plastica», 1960, 13, № 4, 266—270 (гол.).—Кратко описаны методы получения кумарон-инденовых смол и их применения для произ-ва плиток для покрытия пола, в качестве мягчителя и диспергатора каучука при изготовлении резиновой подошвы, матов и резинотехнич. изделий, пленкообразующего в-ва в лаках и красках (в частности полиграфических), компонента в резиновых клеях. Л. Песин

9П46. **Полиэфирные смолы, полученные на основе изофталевой кислоты.** Park Robert E. Isophthalic polyester resins. «SPE Journal», 1960, 16, № 6, 641—643 (англ.).—На ряде примеров показано, что ненасыщ. полиэфирные смолы (ПС), полученные с использованием изофталевой к-ты, отличаются по своим свойствам от соответствующих ПС, изготовленных на основе фталевой к-ты. Они имеют бо́льшие теплостойкость, механич. прочность и водостойкость и обладают повышенной адгезией к металлам, что особенно важно для шпаклевочных композиций, применяемых в автомобильной пром-сти. Приведены сравнительные характеристики ПС обоих типов. З. Михайлова

9П47. **Роль перекисей в процессе отверждения полиэфирных смол и их влияние на физические свойства армированных пластмасс. Часть 2. Методы отверждения полиэфирных смол.** Cywinski J. W. The role of peroxides in curing polyester resins and their influence on the physical properties of reinforced plastics. Part 2. Curing methods of polyester resins. «Reinforced Plast.», 1960, 4, № 9, 8—14 (англ.).—Рассмотрено ингибирующее действие стабилизаторов и замедлителей (*трет*-бутилкатехина, гидрохинона, ароматич. аминов, танниновой и аскорбиновой к-т, *трет*-бутил-*n*-крезола, соединений серы, кислорода и др.) на процесс отверждения ненасыщ. полиэфирных смол при различных т-рах. Исследована также зависимость максим. т-ры, развивающейся при экзотермич. р-ции отверждения, от содержания мономера в смоле, типа и кол-ва смолы и инициатора и т-ры среды. Найдено, что максимум экзотермы увеличивается при повышении т-ры и увеличении содержания стирола в полиэфирных смолах. Гидроперекись кумола, 2,2-*бис*-(*трет*-бутилперокси)-бутан и гидроперекись *трет*-бутила дают при 80—90° значительно меньший экзотермич. эффект отверждения смол, чем перекиси бензоила, *n*-хлорбензоила, лауроила и метилэтилкетона. Исследование отверждения полиэфирных смол при умеренных (35—90°) и высоких (> 90°) т-рах показало, что при 60° ускорители не оказывают влияния на гидроперекись кумола, умеренно влияют на перекись бензоила и оказывают сильное влияние на перекиси метилэтилкетона, циклогексанона и метилизобутилкетона. При 80° не требуется добавок ускорителей к перекисям метилэтилкетона и метилизобутилкетона; в то же время перекиси бензоила и циклогексанона подвержены значительному активирующему действию ускорителей. При отверждении полиэфирных смол при 100—110° наиболее эффективным инициатором является перекись бензоила; при 130° — пербензоаты и перацетаты. Приведены данные о жизнеспособности при ~20° полиэфирных смол, содержащих различные перекисные инициаторы. Начало части 2 см. РЖХим, 1961, 8П. З. Михайлова

9П48. **Применение полиэфирных смол для изготовления муляжей.** Aleksandrowicz Ryszard, Łozinski Janusz. Krajowe żywice poliestrowe w zastosowaniu do preparatów korozyjnych. «Tworzywa-guma-lakiery», 1959, 4, № 10, 285—287 (польск.; рез. русск., англ.).—Описан метод изготовления анатомических муляжей путем наполнения кровеносных сосудов или каналов органов полиэфирной смолой и последующего разрушения ткани после отверждения смолы. М. Ваньяк

9П49. **Применение и свойства упаковочных пленок из полиэфирных смол.** Stephan Paul. Properties and applications: heat-shrinkable and polymer-coated polyester films. «SPE Journal», 1960, 16, № 5, 545—547 (англ.).—Фирма Дюпон выпускает несколько типов полиэфирных пленок (ПП) майлар, в том числе ПП с покрытием (односторонним или двухсторонним) из других полимеров. Такие ПП сохраняют гибкость при низких т-рах. Один из типов ПП имеет значительную (25—30%) термич. усадку во всех направлениях при 100°. ПП лишены хрупкости даже при т-ре жидкого азота и сохраняют прочность в широком интервале т-р. Приведены механич. свойства ПП до и после усадки и ПП сопоставлены по прочности с другими упаковочными материалами. Проницаемость водяных паров при обычных т-рах значительна, однако резко сокращается при низких т-рах. ПП могут быть использованы при т-рах до 121° для хранения и обработки различных пищевых продуктов, однако наиболее широко ПП применяют для хранения замороженных продуктов. З. Михайлова

9П50. **Свойства монтивеля как упаковочного материала.** Lucchetti L., Protospataro F. Le proprietà del Montivel nell'imballaggio. «Materie plast.», 1960, 26, № 5, 430—437 (итал.).—Полиэтилентерефталатная пленка марки монтивель (М) выпускается толщиной: 8, 10, 12,5, 20, 25, 30, 40 и 50 μ и применяется для упаковки пищевых жидких и твердых продуктов, фармацевтических препаратов и др. М не токсична из-за отсутствия стабилизаторов и пластификаторов, обладает высокой плесне- и бактериостойкостью; водопоглощение М за 24 часа 0,3%, прозрачность > 90%, т-ра эксплуатации от —60 до +150°, при 20° предел прочности при разрыве 1600—1800 $кГ/см^2$, удлинение при разрыве от 60 (для пленки толщиной 12,5 μ) до 75% (для пленки толщиной 25 μ); после выдержки в кипящей воде в течение 30 мин. М сохраняет 98% исходной прочности при разрыве, 95% прочности на удар и 100—110% газопроницаемости. Сварку М производят аналогично сварке поливинилхлоридных пленок. Пленки из М (толщиной 12,5 μ) комбинируют с полипропиленовой пленкой (25 μ) для получения пленок с качествами обоих пластиков. Л. Песин

9П51. **Хлорированные простые полиэфиры, их получение и свойства.** Beduneáu H. Les résines de polyéthers chlorés, preparation et propriétés. «Rev. prod. chim.», 1960, 63, № 1272, 163—167 (франц.).—Рассмотрены методы получения пентона и ряда его аналогов. Отмечена хим. стойкость пентона и преимущества его применения в качестве материала для электролизных ванн по сравнению с нержавеющими сталями и специальными сплавами. Приведены свойства пентона. Большим преимуществом пентона являются высокие деформационная теплостойкость под нагрузкой (150°) и т-ра плавления (180°) и чрезвычайно низкое водопоглощение, близкое к нулю. Л. Песин

9П52. **Новый термопластичный материал.** Peilstöcker G. Ein neuer thermoplastischer Werkstoff. «Ind.-Anz.», 1960, 82, № 48, 749—751 (нем.).—Подробно описаны свойства поликарбоната, выпускаемого под маркой макролон (МЛ). Отмечено, что МЛ имеет т-ру стеклования 140°, что обеспечивает формоустойчивость

изделий из него при т-рах до 135°, ударную вязкость, сохраняющуюся при т-рах до —100°, низкую водопоглощаемость, стойкость в условиях влажного тропич. климата и ряд других свойств. Не рекомендуется применять МЛ при длительном воздействии кипящей воды вследствие склонности его в этих условиях к омылению. МЛ перерабатывается в изделия всеми применяемыми для переработки термопластов методами: литьем под давлением, экструзией, вакуумным формованием и др. Даны некоторые общие указания о режиме литья под давлением изделий из МЛ. Усадка изделий при соблюдении условий литья составляет 0,7—0,8%. Приведены примеры применения МЛ для изготовления ряда изделий электротехнич. пром-сти, аппарато- и автомобилестроения и в других отраслях промышленности. И. Беркович

9П53. Лексан. Судзуки Сэнтаро. «Коге дзайрё, Engng Mater.», 1960, 8, № 1, 34—38 (японск.).— Лексан, полученный фосгенированием дифенилолпропана, отличается исключительно высоким показателем ударной вязкости по Изоду (с надрезом). По этому показателю лексан превосходит полиамиды почти в 15 раз, полистирол более чем в 30 раз, полиметилметакрилат в 28 раз, полиформальдегид (делрин) в 7,8 раза, хлорированный полиэфир (пентон) в 35 раз, полипропилен в 14 раз. Наряду с этим лексан характеризуется высокой теплостойкостью (140°, а делрин ~100°), низким влагопоглощением: 0,3% после 24-часовых испытаний в воде (для полиамидов 1,5%, делрина 0,4%, пентона 0,01%, фенопластов 0,55%). Очень ценным свойством лексана является стабильность его размеров, напр., после 30-дневных испытаний при 70° не было отмечено изменений в размерах изделий, после испытаний в течение 90 дней при 125° изменения размеров составляли 0,1%. Благодаря высоким диэлектрическим свойствам (объемное сопротивление $2{,}1 \cdot 10^{16}$ *ом см*, тангенс угла диэлектрич. потерь 0,0009 в интервале т-р от 20 до 100°) лексан представляет собой исключительно ценный материал для изготовления различных изделий электротехнического назначения. Описаны характерные свойства лексана (мех., хим. и др.). В. Иоффе

9П54. **Об опыте изготовления мелкомодульных точных шестерен из поликапролактама.** Панин Г. И. «Сб. научн. тр. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики», 1960, вып. 41, 145—151.—Описан процесс произ-ва шестерен плунжера насоса форсунки АР2ОА2 из поликапролактама методом литья под давлением в трехгнездную пресс-форму, изготовленную из цинкового сплава ЦАМ4-1. Описана конструкция пресс-формы. Для получения точных размеров посадочных отверстий использовалась металлич. арматура, изготовленная штамповкой из стальной ленты толщиной 0,50 *мм* с последующей калибровкой посадочного отверстия. Показано, что с применением арматуры стабилизируются и диаметральные размеры. З. Иванова

9П55. **Огнестойкие полимеры. Полифосфаты и полифосфонаты из диоксиароматических соединений.** Coover H. W., Jr., McConnell Richard L., McCall Marvin A. Flame-resistant polymers. Polyphosphates and polyphosphonates from dihydroxy aromatic compounds. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 5, 409—411 (англ.).—Конденсация хлорангидрида фенилфосфиновой к-ты (I) с гидрохиноном (II) в присутствии безводн. $MgCl_2$ дает полимер (ПМ) ф-лы $[C_6H_5P(O)OC_6H_4O]_n$. При 5%-ном избытке I ПМ имеет т. размягч. 118° и характеристич. вязкость 0,21. Он прозрачен, хрупок, огнестоек и образует волокна. При большом избытке I образуется клейкая смола, а при избытке II — низкомолекулярный ПМ. В присутствии р-рителей (толуол, пиридин) получаются более высокомолекулярные продукты. Концевые группы ПМ исследовали методом ИК-спектроскопии. При замене II 4,4'- и 2,4'-диоксидифенилсульфоном (III и IV) получаются ПМ с т. размягч. 170—183°. Резорцин, 4-хлоррезорцин и 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон дают ПМ с такой же т-рой размягчения, что и II. При взаимодействии I с пирокатехином получается только *о*-оксифенилфенилфосфонат. При взаимодействии II с хлорангидридами метил- и этилфосфиновых к-т получаются ПМ с т. размягч. 170° и характеристич. вязкостью 0,29. При 150° эти ПМ частично отверждаются. ПМ из хлорангидрида хлорметилфосфиновой к-ты (V) имеет аналогичные свойства. Замена II на III и IV повышает т-ру размягчения до 175—180°. Каучукоподобные ПМ получены взаимодействием смесей $C_6H_5OPOCl_2$ и $(C_6H_5O)_2POCl$ с II. Р-ция идет с выделением фенола при 160—330° и давл. 1—5 *мм* рт. ст. Твердые хрупкие ПМ с т. размягч. 95—113° получены из смеси I, II и $POCl_3$. Полимеры из I или V и II не обладают кристалличностью. В. Гельперина

9П56. **Огнестойкие полимеры. Полифосфонамиды из диамидов фосфиновых кислот.** Coover H. W., McConnell Richard L., Shearer Newton H., Jr. Flame-resistant polymers. Polyphosphonamides from phosphonic diamides. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 5, 412—414 (англ.).—Изучали кинетику поликонденсации диамида фенилфосфиновой к-ты (I) при 200—400°. При нагревании I выделяет NH_3 и превращается в полимер ф-лы $[C_6H_5P(O)NH]_n$. Р-ция конденсации является бимолекулярной с энергией активации 14 *ккал/моль*. Теоретич. кол-во NH_3 выделяется при т-рах $> 225°$. До 280° образуются низкомолекулярные продукты (мол. в. 300—400), по-видимому, циклические димер и тример, растворимые в ацетоне и диметилформамиде. При 300—350° получаются частично растворимые в диметилформамиде волокнообразующие продукты, а при 400° — стеклообразный неплавкий и нерастворимый трудно горючий полимер. Масс-спектрометрич. анализом газообразных продуктов р-ции показано, что до 245° выделяются NH_3 и вода, при 250—395° образуются также бензол и H_2. Аналогичным путем получены полимеры N,N'-диметил-Р-фенилфосфондиамида, хлорметилфосфондиамида, а также продукты их конденсации с мочевиной и тиомочевиной. В. Гельперина

9П57. **Превращения ацетилена в воднощелочной среде при повышенных температурах в условиях его реакции с лигнином.** Антоновский С. Д. «Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, вып. 91, ч. 2, 247—259.—Установлено, что при р-ции C_2H_2 с лигнином в водно-щелочной среде при 120—170° одновременно происходит процесс уплотнения C_2H_2, при этом C_2H_2 превращается в термопластичные искусств. смолы, растворимые в органич. р-рителях. Для выяснения превращения C_2H_2 в водно-щелочной среде при повышенных т-рах его нагревали при 100—170° в течение 23—50 час. в присутствии NaOH с конц-ией 4,8—65,6%. Установлено, что общий выход конечных продуктов уплотнения ацетилена (ПУА) растет с повышением т-ры (1,1 *г* при 100° и 43,1 *г* при 170°) и с увеличением продолжительности нагревания; конц-ия исходного р-ра NaOH значительно снижалась к концу р-ции (с 7,5 до 0,8% при 170°); при повышении конц-ии исходного р-ра NaOH до 7,5% растет общий выход ПУА, однако при высокой конц-ии NaOH выход ПУА резко снижается, что указывает на прямое участие воды и NaOH в р-циях превращения C_2H_2; элементарный состав ПУА изменяется в зависимости от т-ры, продолжительности нагревания и конц-ии NaOH. ПУА очищали перекристаллизацией и фракционированием, а затем определяли мол. вес (от 2450 до 340) и кислотные и бромные числа. Предложен возможный механизм превращения C_2H_2 в рассмотренных условиях и показана возможность образования ненасыщ. ПУА с разветвленной или циклич. структурой. Е. Замбровская

9П58. Химическая стойкость армированных пластиков.— Chemical resistance of reinforced plastics. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 5, A59—A60 (англ.).—Рассмотрены хим. стойкость армированных пластиков, получаемых на основе полиэфирной смолы. Испытания показали, что понижение прочности образцов после выдерживания их в холодной и кипящей воде вскоре восстанавливается. Наибольшая потеря прочности при 20° происходит в течение первых нескольких месяцев. Слоистый пластик в сухом состоянии может терять от 25 до 75% своей первоначальной прочности в течение 5-летнего пребывания в воде. В условиях высокой т-ры наибольшая потеря прочности достигается в течение нескольких недель, максим. потеря — в течение одного-двух месяцев. Отмечено, что окислительные к-ты оказывают более корродирующее действие, чем органич. к-ты, вода или соли. Указано, что компанией «Atlas Powder» получена полиэфирная смола марки «Атлас 382», которая более стойка к горячим водн. р-рам, чем полиэфирная смола общего назначения. И. Блохина

9П59. Зависимость свойств пластмасс от наполнителя. Огава Тэцуро, Або Масахиро. «Когё дзайрё, Engng Mater.», 1960, 8, № 2, 33—39 (японск.).—Исследована зависимость между свойствами пластич. материала, изготовленного на основе полиэфирной смолы марки Polyset-15 (вязкость при 25° 5,60 *пуаз*, d_4^{25} 1,164, кислотное число 11) и наполнителя $CaCO_3$ со средним размером частиц от 0,03 до 1,0 μ, а также на основе полиэфирных смол марок Polyset-11 и Polyset-51. Установлено, что предел прочности на разрыв и твердость по Роквеллу возрастают по мере уменьшения размера частиц наполнителя; дугостойкость и диэлектрич. прочность в основном зависят от содержания наполнителя, причем дугостойкость повышается по мере увеличения содержания наполнителя, а диэлектрич. прочность понижается. В. Иоффе

9П60. Композиции из эпоксидной смолы и алюминия в качестве теплопроводного материала для дешевых форм. O'Connor R. T., White H. J. A heat conductive epoxy-aluminum formulation for low cost molds. «SPE Journal», 1960, 16, № 4, 385—386 (англ.).—Для улучшения теплопроводности материала марки «Devcon C.», состоящего из 80% алюминия и 20% эпоксидной смолы и пригодного для произ-ва дешевых форм для пластмасс, резины и для вакуумного формования, в форму были включены обогревающие или охлаждающие медные змеевики; залиты проволочные сетки и заполнен литейный материал алюминиевыми волокнами. Из испробованных медных трубок с наружным диаметром 6,3 и 3,2 *мм* лучшие результаты дали последние с толщиной стенок 0,76 *мм*. Включение проволочных сеток не дало особого эффекта ввиду трудоемкости этой операции. Заполнение материала алюминиевыми волокнами дало хорошие результаты. М. Гурарий

9П61. Сравнительная характеристика стружечных плит, изготовленных на различных синтетических смолах. Козельцев Л. И. «Строит. материалы», 1960, № 11, 36—37.—Исследованы свойства древесно-стружечных плит, изготовленных с применением фенолформальдегидных смол Б, СП-2 и С-1, ксиленолформальдегидной смолы КФС-10, смол на основе суммарных фенолов КФ-16, ГФ-2, КФ-20, мочевиноформальдегидных смол М-48 и МФ-17, мочевиноформальдегидо-фурфурольной смолы МФФ и мочевиномеламиноформальдегидной смолы ММФ. Приведена технология изготовления образцов. Испытания плит на стойкость к действию переменной т-ры и влажности проводили по ускоренной методике: вымачивание образцов при 20° в течение 24 час., замораживание при —10° 8 час., оттаивание при 20° 6 час. и высушивание при 100° 6 час. В качестве основных характеристик при испытании образцов были приняты прочность при статич. изгибе, водопоглощение и набухание. Наиболее стойкими к переменным условиям т-ры и влажности оказались плиты, изготовленные на фенолформальдегидных смолах Б, СП-2 и С-1. Э. Тукачинская

9П62. Слоистые материалы на основе бумаги, металлического листа, целлофана и ткани. Мацумото Мицуцугу. «Пурасутиккусу, Japan Plast.», 1959, 10, № 11, 63—69 (японск.).—Кратко описаны принципиальные схемы устройства вальцев, применяемых для нанесения покрытий из синтетич. смол и пластмасс (в первую очередь из полиэтилена) на бумагу, целлофан, ткани, а также металлич. листовые материалы. Отмечено, что для целлофана с полиэтиленовым покрытием прочность на разрыв возрастает в продольном направлении почти в 2 раза, в поперечном в полтора раза; удлинение в продольном направлении возрастает с 4,7 до 13,4%, в поперечном с 9,0 до 23,1%. Равным образом улучшаются и другие физ.-мех. показатели. В. Иоффе

9П63. Теплостойкие армированные пластики. Miglarese John. Heat resistant reinforced laminates. «SPE Journal.», 1960, 16, № 5, 518—521, 523 (англ.).—Исследованы свойства армированных пластиков на основе теплостойкого фенольного связующего и различных наполнителей (стеклоткани, ткани из кварцевого волокна и из стекловолокна, специально обработанного с целью полного удаления щелочей). Образцы изготовляли прессованием в течение 30 мин. при 163° и 1 часа при 182° под давл. 17,5 *кГ/см²*, а затем подвергали длительной термообработке по ступенчатому режиму, причем образцы защищали от воздействия воздуха алюминиевой фольгой. Приведены данные о механич. свойствах и потере в весе образцов с различными наполнителями. Результаты испытаний стеклопластиков (СП) на основе фенольного связующего сравнивали с показателями для СП на основе полиэфирной, меламиновой и силиконовой смол. Показано, что наименьшие потери в весе при т-рах 260, 316 и 426° имеют образцы с силиконовым связующим. Установлено, что СП на основе фенольных смол, подвергнутые длительной термообработке без доступа воздуха, характеризуются исключительно высокими механич. и диэлектрич. свойствами, а по стойкости к термич. и окислительной деструкции приближаются к силиконовым смолам. З. Михайлова

9П64. Длительное сопротивление стеклопластиков механическим воздействиям. Панферов К. В., Чапский К. А. «Пласт. массы», 1960, № 7, 72—74.—На основании анализа литературных данных по вопросу о влиянии фактора времени на прочность стеклопластиков (СП) сделаны следующие выводы. Наиболее высокими коэф. длительного сопротивления ($K_{дл}$) механич. воздействиям обладают СП на основе непрерывного волокна типа СВАМ, причем максим. $K_{дл}$ при растяжении наблюдается у материалов с волокном, направленным вдоль усилия. Для СП на основе ткани характерны более низкие величины $K_{дл}$. Наиболее низкие значения $K_{дл}$ наблюдаются у СП на основе стекломатов. По-видимому, это вызвано хаотич. расположением коротких стекловолокон, вследствие чего значительная часть усилий передается через смолу, а не воспринимается волокном. Э. Т.

9П65. Сталь, покрытая пластмассой. Klema Fr. Platal — ein neuer Werkstoff. Stahl mit Kunststoff beschichtet. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 11, 298 (нем.).—В США, Англии, Бельгии выпускают материал, представляющий собой стальной лист с нанесенной на его поверхность (с одной или с обеих сторон) тонкой (от 100 до 300 μ) пленкой из пластмасс. В ФРГ выпускается аналогичный материал под маркой «Platal», который можно соединять в фальц, склепыванием, склеиванием и даже, при соблюдении

некоторых мер, сваркой. Приведены общие краткие данные о свойствах и применении «Platal», главным образом в произ-ве бочек, барабанов и другой тары. Подчеркнута перспективность применения такого материала во многих отраслях промышленности.

И. Беркович

9П66. **Покрытие металлических листовых материалов поливинилхлоридом.** Хори Такэо. «Кобунси», 1960, 9, № 5, 334—335 (японск.).—Металлические листы, облицованные поливинилхлоридом, получают путем предварительной обработки металлич. листа (обезжириванием, промывкой, сушкой), нанесением на лист адгезионного слоя и поливинилхлоридного покрытия толщиной от 0,1 до 0,3 *мм*, а затем отверждением поливинилхлорида. Полученные листовые материалы перерабатывают в изделия обычными методами штамповки металлич. листа.

В. Иоффе

9П67. **Применение пенополистирола при низких температурах.** Buchanan C. H. Expanded polystyrene for low temperatures. «Refrig. J.», 1960, 13, № 9, 31, 33 (англ.).—Кратко описаны произ-во, свойства и применение пенополистирола, выпускаемого в Австралии под маркой «Isolite», причем отмечено, что исходный материал в виде гранул, содержащих пенообразователь, ввозится из Германии. Сопоставлены свойства пенополистирола со свойствами прессованных пробковых пластин и вспененного эбонита.

М. Гурарий

9П68. **Поверхностная обработка термопластов.** Ashmore Joseph. Tumbling thermoplastics. «Engng, Mod. Plats.», 1960, 37, № 7, 109—112, 193 (англ.).—Поверхностную обработку термопластов производят в горизонтальных (или расположенных под углом 40° к горизонту) стальных барабанах, загружая в них деревянные или железные предметы различной величины и формы. При этом сглаживаются углы и ребра пластмассовых изделий, полируется их поверхность. Приведен режим обработки поверхности для различных видов пластмасс.

Е. Замбровская

9П69. **Упрощенный способ вычисления выдержки изделия в пресс-форме при литье под давлением.** Ballman R. L., Shusman Tevis. Easy way to calculate injection molding set-up time. «Mod. Plast.», 1959, 37, № 3, 126, 130—131, 194 (англ.).—Приведен метод расчета времени выдержки изделия в пресс-форме при литье под давлением, пока т-ра не снизится настолько, что его можно вынимать без коробления. Сделан ряд допущений, необходимых для формулирования зависимости, и дано уравнение, в котором переменными являются глубина оформляющей полости, термическая диффузия и теплостойкость полимера, т-ра цилиндра и пресс-формы. С целью проверки соответствия теоретически вычисляемых величин выдержки со значениями, получаемыми на практике, были проведены испытания на литьевой машине с дозой впрыска около 100 *г* и с применением специально сконструированной пресс-формы. Полученные результаты показали полное совпадение теоретич. расчетов с практическими данными.

М. Гурарий

9П70. **Формовочные свойства полипропилена.** Heumann W. E. Moldability of polypropylene. «SPE Journal», 1960, 16, № 5, 513—515 (англ.).—Исследовано литье под давлением на форме со спиралью полипропилена с целью сравнения его текучести с текучестью различных видов полиэтилена и выяснения влияния т-ры цилиндра, давления литья, размеров впускного литника и т-ры формы на результаты формования. Спираль формы длиной до 1,27 *м* заполняли непосредственно из центрального литника через впускные литники диаметром 3,2 или 2 *мм*. Литье производили на вертикальной машине с дозой впрыска 110 *г* при постоянном режиме: длительность цикла 40 сек., скорость хода поршня 7,6 *см/сек*, дозировка и уплотнение гранул — постоянные, остальные параметры — переменные. Приведены зависимости длины спирали от переменных параметров. Установлено, что текучесть полипропилена увеличивается с повышением индекса текучести материала, т-ры цилиндра, давления литья, т-ры формы и диаметра впускного литника. Полученные результаты дают возможность выбирать наиболее оптимальные условия для конкретного случая литья изделий.

М. Гурарий

9П71. **Термическая и механическая деструкция при экструзии полиэтилена.** Schott Hans, Kaghan W. S. Thermal and shear degradation in polyethylene extrusion. «Mod. Plast.», 1960, 37, № 7, 116, 118, 120, 122—123, 197 (англ.).—Для исследования термич. и механич. деструкции полиэтилена применяли экструдер с диаметром шнека 50 *мм* и отношением длины шнека к его диаметру 22 : 1. За счет угловой головки канал для расплава был уменьшен до 25 *мм*; затем он переходил в мундштук длиной 114,4 *мм* и диам. 3,5 *мм*. Выдавливаемый пруток материала охлаждали в водяной ванне, высушивали и гранулировали. Для исследования брали четыре типа полиэтилена: 1) полиэтилен высокого давления (ПЭВД) с плотностью 0,92 и индексом расплава (ИР) 2,0 с добавкой стабилизатора и смазки, 2) ПЭВД с плотностью 0,914 и ИР 1,9 без добавок, 3) ПЭВД с плотностью 0,923 и ИР 2,2 с добавкой стабилизатора и смазки, 4) полиэтилен низкого давления (ПЭНД) с плотностью 0,960 и ИР 5,0 с добавкой ионола. При опытах измеряли давление и т-ру в экструдере, а также производительность. Для ПЭВД типов 1, 2 и 3 определяли до и после экструзии характеристическую вязкость при 80° в толуоле, для ПЭНД при 125° в α-хлорнафталине. ПЭВД типа 1 пропускали через машину 4 раза при 204°, ПЭВД типа 2—4 раза при 262°, ПЭВД типа 3—10 раз при 341° и ПЭНД типа 4—5 раз при 163° и 10 раз при 273°. Установлено, что для ПЭВД типов 1 и 2 повторная экструзия не привела к изменению вязкости расплава и характеристической вязкости. Многократное выдавливание ПЭВД типа 3 при 341° привело к снижению вязкости на 46%. Для ПЭВД типа 4 при 163° не замечено изменений при 5-кратном продавливании. Однако при 273° для ПЭНД типа 4 вязкость расплава увеличивается при каждом продавливании.

В. Лапшин

9П72. **Причина разрушения расплава при экструзии.** Schulken R. M., Jr, Boy R. E., Jr. Cause of melt fracture. «SPE Journal», 1960, 16, № 4, 423—428 (англ.).—При экструзии полимеров для покрытия проволоки, изготовления листов, пленок или нитей очень часто при повышении критич. скорости сдвига возникает грубая или волнистая поверхность. Это явление связано с разрушением расплава полимера в головке экструдера. Для объяснения причин разрушения расплава приведена качеств. модификация теории вязкоэластич. течения, объясняющая разрушение расплава и другие явления при течении, напр., концевые влияния капилляра и восстановление расплава или «вспучивание», и предусматривающая разработку новой механич. модели для вязкоэластич. течения. В основе этой модификации лежит предположение о том, что когда скорость сдвига полимера увеличивается быстро, напр., при входе в капилляр, то требуется ненормально высокое начальное напряжение из-за энергии, которая должна быть затрачена для уменьшения вязкости, и определенное время для того, чтобы начальная высокая вязкость уменьшалась до своего равновесного значения, которое является низким при высокой скорости сдвига. Разрушение расплава происходит в том случае, если напряжение сдвига превышает прочность расплава к сдвигу и это обычно случается при резком увеличении скорости сдвига. Разрушение расплава зависит от прочности расплава, скорости увеличения скорости сдвига и факторов уменьшения вязкости (энергии и времени). Проведены эксперим. измерения энергии и времени уменьшения вязкости и критич. скоростей сдвига при различных скоростях

увеличения скорости сдвига для подтверждения теории. Полученные данные применены для вычисления геометрии входа в головки для максим. скоростей гладкого течения. В. Лапшин

9П73. Экструзия шлангов и профилированных изделий из полиэтилена высокой плотности. Schmidt D. J. The extrusion of high density polyethylene tubing and profiles. «SPE Journal», 1960, 16, № 5, 505—506, 508—509 (англ.).—При экструзии шлангов и профилей из полиэтилена (ПЭ) высокой плотности с целью лучшего сохранения формы выдавливаемого изделия рекомендуют применять: ПЭ с индексом расплава 0,2—0,4; экструдер с отношением длины червяка к его диаметру 20 : 1 и температурным режимом экструзии: 1-я зона цилиндра 148,9°, 2-я зона 160°, 3-я зона 165,6°, 4-я зона 171,1°, головка 171,1° и мундштук 171,1°; выдавливаемый расплав с т-рой в пределах 165,6—176,7° для уменьшения его провисания в воздушном зазоре между головкой и калибрующей плитой; кроме того, высокая вязкость расплава обеспечивает более равномерную оттяжку изделия. Для улучшения качества изделий и уничтожения линий спаев и течения от решетки в головке создается обратное давление в пределах 35—70 *кГ/см²*. Степень вытяжки изделия при экструзии ПЭ линейной структуры находится в пределах 1,2—1,5. Очень важным при экструзии профилей из ПЭ является конструкция калибрующих плит. Последние должны быть изготовлены из металла с высокой теплопроводностью, напр. из алюминия или меди. Рекомендуется, чтобы размер отверстия в первой калибрующей плите был на 10% меньше, чем степень вытяжки в головке. Общее кол-во калибрующих плит должно быть $\leqslant 5$. Первые три плиты являются фактически калибрующими, остальные две предназначаются для предотвращения искажения профиля в конечной стадии охлаждения. В. Лапшин

9П74. Реологические свойства композиций из поливинилхлорида, применяемых для каландрования. Wolstenholme W. E., Roggi P. E. Rheological study of vinyl calendering compounds. «Mod. Plast.», 1960, 37, № 7, 131—134, 198, 200 (англ.).—Поведение композиций, изготовленных на основе поливинилхлорида (ПВХ), зависит от условий переработки (т-ра, скорость, зазор между валками, поверхность валков и т. д.) и свойств материала (мол. вес, пластификатор, температурная зависимость вязкости, скорость сдвига). Для оценки перерабатываемости композиции ПВХ проведены измерения при 149, 160 и 171° в вискозиметре Муни с диаметром ротора 38 *мм* при 2 об/мин. Установлено, что значения вязкости по Муни повышаются с увеличением мол. веса ПВХ и уменьшаются при увеличении конц-ии пластификатора и т-ры. Лучший каландрующий эффект достигается в узком интервале абсолютной вязкости массы, что подтверждается опытами на лабораторном каландре. Различие т-ры в 5° эквивалентно отклонению характеристической вязкости смолы на 0,04 единицы или изменению содержания пластификатора на 4 части.
В. Лапшин

9П75. О сварке тонких пленок из непластифицированного поливинилхлорида. Bauer Günther. Über das Heißsiegeln und Schweißen dünner Hart-PVC-Folien. «Plastverarbeiter», 1960, 11, № 5, 217—224 (нем.).—Рассмотрено влияние условий сварки пленок из непластифицированного поливинилхлорида на прочностные свойства шва при контактном, импульсном, высокочастотном методах сварки. Приведены кривые температурной характеристики сварного шва в зависимости от продолжительности нагрева (одно- и двухстороннего) для пленок толщиной от 100 до 400 μ, кривые зависимости прочности сварного шва на расслаивание от давления и т-ры при продолжительности сварки 3 и 5 сек. и др. Показано, что термич. воздействие на участки пленок, расположенные у сварного шва, приводит к снижению их прочностных свойств в этих местах. И. Беркович

9П76. Изготовление конуса из пластмасс по приближенным формулам. Gut H. Das Kegeldrehen von Kunststoffen mit Näherungsformeln. «Kunststoff — Rundschau», 1960, 7, № 6, 269—271 (нем.).—Приведены формулы и примеры расчетов при работах, связанных с изготовлением конусов из пластических материалов.
В. Лапшин

9П77. Конструкционные расчеты пластмасс. Baer E., Knox J. R., Linton T. J., Maier R. E. Structural design of plastics. «SPE Journal», 1960, 16, № 4, 396—406 (англ.).—В первой части «Механические свойства» описаны свойства пластич. материалов, наиболее часто используемые при конструировании деталей из пластмасс. Приведены различные типы кривых напряжение — деформация для иллюстрации поведения полимеров в различных условиях. Рассмотрена область малых деформаций, важная в тех случаях, когда миним. деформация детали под нагрузкой считается важнейшим условием ее применения, а также область после критич. напряжения, важная в тех случаях, когда предотвращают разрушение, обусловленное большими деформациями. Описано влияние времени нагружения на прочность и рассмотрены ползучесть при постоянной нагрузке и релаксация напряжения при постоянной деформации. Во второй части «Методы конструирования» представлены рекомендуемые методы расчетов с использованием данных первой части. Подчеркнуто, что главным различием при расчетах конструкций из металла и из пластмасс является необходимость учета временной зависимости механич. свойств полимерных материалов от т-р и условий работы детали. В. Лапшин

9П78. Конфигурация изделий из пластмасс. Часть III. Koziński Wiesław B. Architektura wyrobów z tworzyw sztucznych. Cz. III. «Tworzywa. Guma. Lakiery», 1960, 5, № 5, 141—145 (польск.; рез. англ., русск.).—Рассмотрена зависимость формы изделий и их ассортимента от спроса и индивидуальных вкусов потребителей. На примере «пневматич. конструкций» показаны возможности новых синтетич. смол. Часть II см. РЖХим, 1961, 8П69. Д. Филиппенко

9П79. Применение пластмасс. Pungs Wolfgang. Die Anwendung von Kunststoffen. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 10, 405—407 (нем.; рез. англ.).—Обзор. По данным ярмарки пластмасс 1959 г. в Дюссельдорфе (ФРГ) рассмотрено применение некоторых типов пластмасс для изготовления ряда изделий: деталей для машиностроения из полиформальдегида, поликарбоната, полипропилена, хлорированного полиэтилена и жесткого поливинилхлорида; емкостей (до 2000 *л*) из полиэтилена; судовых тросов из полипропилена; антикоррозийных защитных покрытий на основе полиэфирных смол; штампов из материалов на основе эпоксидных смол и др. Библ. 26 назв. И. Беркович

9П80. Основные положения о материалах, применяемых для заливки и герметизации. Часть 1. Lundberg C. V. A guide to potting and encapsulation materials. Part 1. «Mater. Design Engng», 1960, 51, № 5, 123—127 (англ.).—Рассмотрены факторы, влияющие на выбор заливочных и герметизирующих составов для деталей и узлов электрооборудования и электрич. схем. Описаны физ.-мех. и электрич. свойства этих составов, в том числе восков и битумов, стирольно-полиэфирных, эпоксидных и модифицированных эпоксидных компаундов, кремнийорганич. смол, эластомеров (кремнийорганич., полисульфидов, полиуретанов) и пенопластов. С. Шишкин

9П81. Нагревостойкие герметизирующие смолы. Lee Max M., Hodges R. D. Heat-resistant encapsulating resins. «Plast. Technol.», 1960, 6, № 4, 43—48, 50, 53 (англ.).—Для характеристики нагревостойкости гер-

метизирующих смол определяли деформационную теплостойкость (ДТ), потери в весе (ПВ) при т-рах 175, 200, 225 и 250° в течение ⩽ 1000 час. и электрич. свойства в зависимости от т-ры, а также от времени старения при 200°. Приведены результаты испытаний эпоксидных, полиэфирных, полибутадиеновых и кремнийорганич. смол. Установлено, что многие важные свойства смол ухудшаются при действии повышенных т-р. Для эпоксидных смол степень ухудшения в большой степени зависит от применяемого отвердителя. Отмечено, что имеется непосредственная зависимость между ДТ смолы и ее свойствами при повышенной т-ре. Смолы с более высокой ДТ обладают и большей нагревостойкостью. Они не только лучше сохраняют при повышенных т-рах свои механич. и электрич. свойства, но и показывают в этих условиях меньшие ПВ. Для смол электроизоляционного назначения за длительно допустимую рабочую т-ру принята такая т-ра, при которой ПВ за 1000 час. составляют 0,1%. В этом случае при общей максим. допустимой потере в весе 16% общий непрерывный срок службы изоляции составит 18,3 года. С. Шишкин

9П82. **Герметизация электронного оборудования алкидными смолами.** Moylan J. J., Long J. T. How to encapsulate with alkyds. «Mod. Plast.», 1960, 37, № 7, 124, 126, 128 (англ.).—Для герметизации деталей электронного оборудования (сопротивлений, конденсаторов, катушек и т. д.) применяют алкидные смолы (АС), характеризующиеся высокими электроизоляционными свойствами, нагревостойкостью, быстротой отверждения и требующие низкого давления при прессовании. АС применяют в виде пасты или гранул, причем пасты используют для более крупных изделий или там, где давление ⩽50—55 *кГ/см²*, а гранулы — для изделий диаметром < 5 *мм* при давлении 105—140 *кГ/см²*. Способы применения паст и гранул очень близки между собой. Пасты до применения пропускают через шприцмашину для превращения материала в полосы. Для опрессовки применяют пневматич. прессы мощностью 4—10 *т* и пресс-формы с 8—15 гнездами с электрообогревом (т-ра пресс-форм 145—160°) и хромированной поверхностью. Приведено подробное описание технологич. процесса герметизации. Отмечено, что при герметизации крупных деталей в АС во избежание растрескивания вводят наполнитель — стекловолокно. С. Шишкин

9П83. **О стойкости изоляционных материалов к действию тлеющего разряда.** Suhr H. Über die Glimmfestigkeit von Isolierstoffen. «Kunststoff-Rundschau», 1960, 7, № 5, 216—221 (нем.).—Рассмотрены результаты испытаний стойкости пленок из полиэтилена, полистирола, полиэфиров терефталевой к-ты, поликарбонатов, эфиров целлюлозы к действию тлеющего разряда (ТР). Приведены принципиальная схема и результаты определения напряжения возникновения ТР в пленках в зависимости от толщины пленок, частоты и других факторов. Показано, что пробивное напряжение изоляционных материалов сопряжено с их стойкостью к действию ТР. Приведены принципиальная схема и результаты определения продолжительности приложения напряжения к пленкам некоторых материалов до их пробоя в зависимости от напряженности электрич. поля. Дан краткий обзор существующих способов определения стойкости изоляционных материалов к действию ТР. И. Беркович

9П84. **К вопросу стабильности свойств некоторых пластмасс.** Майорова Э. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 8, 1862—1867.—В результате исследования стабильности линейных размеров некоторых пластмасс (полиамиды марок П-68, АК-7, П-54, поликапролактам, капрон корд и текстолит марки ПТ), находящихся в различных средах (дистил. воде при 20 и 50°, минер. масле при 20 и 70°, охлаждающей жидкости с содой и триэтаноламином, сульфофрезоле и керосине) найдено, что изделия из полиамида П-68 обладают более стабильными свойствами, чем изготовленные из других полиамидов и текстолита марки ПТ. Предельное изменение линейных размеров полиамида П-68 составляет 0,7%. Образцы из капрона корд при наиболее неблагоприятных условиях испытания в воде и охлаждающих жидкостях могут увеличивать линейные размеры до 2,5%, при этом толщина образцов из текстолита ПТ увеличивается на 3% (диаметр на 0,7%). Наибольшие изменения свойств в воде показали образцы из полиамида 54 (в масле при ~20° размеры образцов из полиамидов практически не изменяются). Для изготовления деталей станков, в частности накладных направляющих, рекомендуются полиамид П-68 и капрон корд. И. Блохина

9П85. **Штампы и формы из пластических материалов.** Сога Дзюндзиро. «Дэндося гидзюцу», 1959, 13, № 10, 376—380 (японск.).—Описано изготовление и применение штампов и форм из эпоксидных компаундов, отвержденных аминами, напр. диэтилентриамином. Приведены характеристики штампов и указаны области их применения, в частности, в автомобилестроении на прессах мощностью 150—400 *т*. В. Иоффе

9П86. **Использование эпоксидных смол для восстановления цилиндровых блоков и втулок.** Грибовский В. «Морск. флот», 1960, № 11, 33—34.—Кратко описан метод восстановительного ремонта деталей судоремонтных двигателей с применением эпоксидных смол. Э. Т.

9П87. **Трубы из пластмасс.** Jonsson Olle. Plaströr i miljontals meter. «Plastvärlden», 1960, 10, № 5, 278—280, 282—283, 286, 288—290 (шведск.).—В Швеции трубы из полиэтилена (ПЭ) выпускают 2 фирмы, общее потребление которых в 1959 г. составило 5 млн. *м* весом 2500 *т* (25% потребления ПЭ). Трубы из поливинилхлорида также выпускают 2 фирмы, но потребление их составило 200 *т*; потребление труб из акрилонитрилбутадиенстирола, полиамидов, ацетобутиратацеллюлозы и др. составляет только 5%. Ассортимент шведской продукции труб включает рассчитанные на давления 2, 5, 6 и 10 *ати* трубы из ПЭ, преимущественно низкой плотности, диам. 225 *мм* (по спец. заказу до 400 *мм*) и из поливинилхлорида диаметром до 150 *мм* (импортируются диаметром до 500 *мм*). Наибольшая протяженность водопровода из ПЭ в Швеции 11 000 *м*. Отмечено, что все большее применение приобретают трубы из полиэфирных, эпоксидных и фурановых смол, армированных стекловолокном. Показаны соединения труб и их укладка. Л. Песин

9П88. **Итальянский летний дом, изготовленный частично из пластмасс.** Schwabe A. Italienische Ferienhaus mit Kunststoffen. «Kunststoffe», 1960, 50, № 6, 353—354 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Описан демонстрировавшийся в сентябре 1959 г. в Турине летний дом с жилой площадью 48 *м²*, изготовленный из стали, легкого металла, фанеры и пластмасс (собран шестью рабочими за 2 дня). Наружные стены дома собираются из панелей (1200 × 2400 × 50 *мм*), представляющих собой трехслойную конструкцию из фанерных обшивок и бумажных сот, пропитанных синтетич. смолой и заполненных пенопластом. Наружная сторона панелей обшита стеклопластиком на основе полиэфирной смолы, а внутренняя — листовым пластиком на основе меламиновой смолы (МС). Внутренние перегородки с обеих сторон покрыты листовым пластиком на основе МС. Элементы потолка изготовлены из комбинированного материала: фанеры и листового пластика на основе МС. И. Беркович

9П89. **Дом (типа бунгало) из пластмасс.** Frenz Reinhold. Ein Kunststoff-Haus im Bungalow-Stil. «Kunststoffe», 1960, 50, № 6, 360—365, 3—4 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Описана разработанная в ФРГ

конструкция легкой жилой постройки общей площадью 60 $м^2$, весом 3,5 *т* (без фундамента), изготовленная на 65% по весу и на 94% по объему из пластмасс (ПМ). Несущие конструкции дома сделаны из полых стальных профилей, облицованных ПМ, а панели (стен и перекрытий), пол и крыша целиком изготовлены из ПМ. Стеновые панели состоят из трехслойного материала, представляющего собой листовой пенопласт (ПП) на основе фенольной смолы с приклеенным к нему с обеих сторон (клеем на основе неопрена) слоистым пластиком (Ultrapas). Перекрытие изготовлено из листового поливинилхлорида (ПВХ) (обшивка) и ПП на основе фенольной смолы (заполнение). Пол сделан из лигнофоля толщиной 16 *мм*, на который уложен листовой ПП на основе пластифицированного ПВХ с покрытием из предварительно сваренных ковриков из ПВХ. Крыша дома изготовлена из гофрированного листового стеклопластика на основе полиэфирных смол. И. Беркович

9П90. **Применение полиэтиленовой пленки для парников и теплиц.** Brandenburg W., Challenger S. Plastics for greenhouses and frames. «N. Z. Y. Agric.», 1960, 100, № 5, 465, 467, 469, 471—472 (англ.).

9П91. **Применение пластмасс в качестве упаковочных и антикоррозийных материалов.** Dubois P. Les plastiques dans l'emballage et l'anticorrosion. (Note sur quelques données fondamentales). «Chim. et industr.», 1960, 83, № 4, 564—576 (франц.; рез. англ., нем., исп.).— Приведены сравнительные данные о плотности, газопроницаемости, теплоемкости, светопропускаемости и теплопроводности различных пластмасс (ПМ), стекла, металлов, резины, цемента и эбонита и показаны преимущества ПМ по сравнению с другими материалами. Указана токсичность ПМ и их отдельных компонентов. Приведены примеры применения отдельных видов ПМ в качестве тары для хранения различных веществ. Рассмотрены способы соединения ПМ (сваркой, склеиванием, клепкой, образованием герметич. швов). Особое внимание уделено вопросам антикоррозийной защиты металлов и других материалов путем нанесения различных покрытий из ПМ. С. Иофе

9П92. **Пленки из полимерных продуктов в качестве упаковочных материалов.** Такахаси Гисоку. «Кобунси», 1960, 9, № 6, 363—369, 378 (японск.).— Описаны физ.-мех. свойства, характеристики и основные направления применения пленочных упаковочных материалов из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлоридного пластиката, полистирола, ацетилцеллюлозы, поливинилиденхлорида, целлофана. Приведены данные по стоимости различных пленочных материалов, которые показывают, что при расчете на вес (*кг*) и на 1 $м^2$ наиболее дешевыми являются пленки из полиэтилена низкого давления, полистирола, целлофана, а наиболее дорогими — полиэфирные пленки типа полиэтиленгликольтерефталатных. В. Иоффе

9П93. **Получение катионита с внутрикомплексным строением и применение его для отделения тяжелых металлов.** Costian D. Sinteza unui cationit chelatic, selectiv pentru metale grele. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 7, 408—409 (рум.).—К 34 *г* антраниловой к-ты добавляют р-р 7,5 *г* NaOH в 10 *мл* воды и при охлаждении приливают 20 *мл* 35%-го формальдегида и 27 *г* резорцина; затем к смеси добавляют еще 30 *мл* 35%-ного формальдегида и выдерживают 4 часа при 110°. Получен катионит, который хорошо отделяет Cu от Zn в сернокислых р-рах. Л. Песин

9П94. **Свойства эпоксидных клеевых композиций.** Bodnar M. J., Wegman R. F. Tensile and impact strengths of ten epoxy adhesive formulations at —65 to 160 F. «Mater. Design Engng», 1960, 51, № 5, 136—138 (англ.).—Определены пределы прочности на растяжение и ударная вязкость для 10 различных эпоксидных клеевых композиций в интервале т-р от —54 до +74°. Показано влияние модифицирующих добавок типа отвердителя и наполнителя, а также вязкости клея. Е. Замбровская

9П95. **Материалы на основе алюминия, латуни и синтетических смол.** Reinsch H. H. Aluminium-und Messing-Kunstharzkombination als neuer Werkstoff. «Metall», 1960, 14, № 6, 588—589 (нем.).—Описаны свойства клея, состоящего из металлич. порошка и эпоксидной смолы, взятых в соотношении 1 : 1. Клей для склейки алюминия содержит (в %) в виде порошка Cu 2,5, Si 3,5, Fe 1,5, Zn 1,5, Mn и Mg по 0,2 и отверждается при ~20°; с повышением т-ры отверждение ускоряется. Смешение компонентов производят непосредственно перед применением. Отмечено, что из клеев, имеющих консистенцию пасты, можно формовать изделия. Е. Зарецкий

9П96. **Клеи для металлов. III, IV.** Meynis de Paulin J.-J. Le collage de l'aluminium. III, IV. Les colles pour métaux. «Rev. aluminium», 1959, № 271, 1349—1358; 1960, № 272, 107—114 (франц.; рез. англ., исп.).—III. Описаны свойства и применение клеев горячего отверждения. Н. Л.

IV. Описаны клеи холодного отверждения, в основном клеи типа аральдит на основе эпоксидных смол и клеи на основе полиуретанов. Приведены краткие сведения о способах и областях применения клеев, их адгезии, водостойкости и т. п. Часть II см. РЖХим, 1961, 6К152. Ю. Аронсон

9П97. **Клеи в металлообрабатывающей промышленности.** Foulon A. Klebstoffe in der metallverarbeitenden Industrie. «Maschinenwelt und Elektrotechnik», 1960, 15, № 7, 267—268 (нем.); «Wochenbl. Papierfabr.», 1960, 88, № 18, 800—801 (нем.).—Описан высококачественный двухкомпонентный клей, изготовленный на основе эпоксидной смолы аральдит и выпускаемый в спец. тюбиках (отдельно связующее и отвердитель) под торговым названием «UHU-plus», который с успехом применяется для склеивания металлов и других материалов. Выдавленные из тюбиков приблизительно одинаковой длины полоски связующего и отвердителя смешиваются и тут же наносятся на подлежащие склеиванию поверхности изделий. Длительность отверждения клея при ~20° составляет ⩾10 час., а при нагреве — от 10 до 20 мин. Для получения качеств. клеевого шва поверхности склеиваемых изделий должны быть тщательно зачищены, хорошо обезжирены и высушены. И. Беркович

9П98. **Мочевино-формальдегидные (карбамидные) клеи для склеивания древесины.** Дерковская И. Л. «Пласт. массы», 1960, № 8, 19—22.—Описаны свойства и способы произ-ва мочевиноформальдегидных смол марок СМК-2, МФ-17 (модифицированной диэтиленгликолем), мочевиномеламино-формальдегидной смолы ММФ и мочевиноформальдегидно-фурфурольной смолы марки МФФ. Смола МФ-17 отличается низкой т-рой замерзания (—50°), длительной жизнеспособностью (⩾ 6 мес.) и применяется для произ-ва клеев холодного и горячего отверждения (К-17). Приведены данные по свойствам клея марки К-17 и клея на основе смолы ММФ, а также по прочности и водостойкости клеевых швов, полученных при склеивании древесины. Описано применение смолы МФФ в качестве связующего для древесностружечных плит, обладающего большой скоростью отверждения (0,5—1 мин.). Описано применение в качестве связующих и клеев мочевиноформальдегидных смол, модифицированных концентратом сульфитноспиртовой барды. Приведены данные по свойствам материалов и их применению, влиянию вида катализатора и pH композиции. Указано, что применение наполнителей удешевляет клей и препятствует растрескиванию клеевого шва. З. Иванова

9П99. **Применение косточковой муки из слив в качестве наполнителя для синтетического клея.** Ratajczyk Helga. Steinschalenmehl von Pflaumen als Füll-

mittel für Kunstharzleime. «Holzindustrie», 1960, 13, № 2, 54—55 (нем.).—Для удешевления произ-ва синтетич клея, особенно клея на основе фенолформальдегидных смол, применяют наполнители из косточковой муки, полученной из отходов консервной пром-сти. Такой наполнитель предотвращает растекание клея, особенно жидкого, при склейке древесины встык, улучшает его отверждение и уменьшает степень проникновения клея в древесину. Приведены результаты испытания клеевых швов на прочность склейки различными клеями с различным процентным содержанием косточковой муки и воды. Д. Беляй

9П100. **Красители для пластических масс.** F r a w l e y R o b e r t J. Trends in colorants for plastics. «Plast. Ind.», 1960, 18, № 3, 29—32 (англ.).—В связи с промышленным произ-вом теплостойких пластмасс (ПМ) и тенденцией к выработке прессизделий при все более высоких т-рах возникла необходимость в расширении применения неорганич. красителей (КР) типа окислов металлов, так как они имеют бо́льшие погодоустойчивость и теплостойкость, более высокий уд. вес, более стойкую текстуру и поглощают меньше масла, чем органич. КР, а также хорошо диспергируются и не выцветают. Большая группа металлич. КР используется для получения особых эффектов при отделке ПМ (в виде перламутра, флуоресцирующих и фосфоресцирующих КР, чешуек или цветных вкраплений). Практически большинство цветов получают путем сочетания различных КР. Для окрашивания ПМ используют более 15 000 индивидуальных КР, получаемых главным образом на основе исходных КР. Для большей части ПМ можно вводить КР непосредственно в смолу, в процессе переработки или при отделке ПМ. С. Иофе

9П101. **Оборудование для переработки пластмасс пресслитьем.** К о б а я с и С ё д з и. «Пурасутиккусу, Japan Plast.», 1960, 11, № 2, 26—32 (японск.).—Приведена характеристика оборудования, изготовляемого компанией Мацуда, для переработки пластмасс пресслитьем, в частности, пресса Т-37. Приведена принципиальная схема устройства пресса. В. Иоффе

9П102. **Технико-экономическая эффективность применения прессов с индивидуальным приводом в производстве изделий из пластмасс.** Р а х л и н И. В., З а в г о р о д н и й В. К. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 6 (18), 13—19

9П103. **Оборудование для переработки пластмасс.** С и н о д а Й о н э с а б у р о. «Пурасутиккусу, Japan Plast.», 1960, 11, № 2, 1—7 (японск.).—Приведены характеристики машин для литья под давлением, пленочных машин и др. оборудования, изготовляемого японской компанией Мейки. В. Иоффе

9П104. **Серийное производство машин для литья под давлением с предварительной шнековой пластикацией.** J o h n s R o y W. Full scale production of screw preplasticizing injection machines in Australia. «Austral. Plast.», 1960, 16, № 176, 20—21 (англ.).—В Австралии фирма Johns Hydraulics Litd (Мельбурн) организовала серийное произ-во машин для литья под давлением с предварительной шнековой пластикацией на основе трех машин, изготовляемых фирмой Н. Р. М (США). Отмечено, что по наблюдениям, проведенным на международной выставке по пластмассам в Дюссельдорфе в октябре 1959 г., выявились весьма интересные результаты работы шнековых пластикаторов, в особенности способность таких машин перерабатывать поливинилхлорид, а также слабые их стороны, заключающиеся в том, что необходимо строго контролировать дозу впрыска. М. Гурарий

9П105. **Вертикальные машины для литья под давлением.** К о б а я с и С ё д з и. «Пурасутиккусу, Japan Plast.», 1960, 11, № 2, 43—56 (японск.).—Приведены описание, принципиальные схемы устройства и характеристики вертикально расположенных машин, изготовляемых компанией Мацуда, для переработки пластмасс в изделия литьем под давлением. В. Иоффе

9П106. **Тепловые вопросы при конструировании.** S t o k e s W. J. B. Thermal consideration in mold design. «SPE Journal», 1960, 16, № 4, 417—419 (англ.).—При конструировании форм или машин необходимо учитывать тепловые вопросы. В прессформах, изготовленных из материалов с большей теплопроводностью, нагрев или охлаждение пластич. материалов осуществляются более быстро. При литье под давлением часто применяют сопло из меди для улучшения нагревания, особенно в тех случаях, если сопло имеет значительную длину. Применение торпед из твердой меди в нагревательном цилиндре литьевой машины позволяет ускорить передачу тепла на термопластич. материал. Напротив, нержавеющая сталь, обладающая малой теплопроводностью, находит применение в качестве изолирующих и крепящих деталей нагревательного цилиндра литьевой машины. Для литьевых форм с горячими литниками наибольшее применение находит сопло, состоящее из двух частей: наружная часть сделана из нержавеющей стали и внутренняя — из твердой меди. В. Лапшин

9П107. **Усовершенствование червячных экструдеров за счет распределения давления по цилиндру.** M a d d o c k B. H. Pressure development in extruder screws. «SPE Journal», 1960, 16, № 4, 373—374, 376—378 (англ.).—Рассмотрены результаты эксперим. работы по определению распределения давления по цилиндру экструзионной машины при испытании ударопрочного полистирола, полиэтилена высокого и низкого давления, поливинилхлорида. Исследовано влияние т-ры цилиндра и длины червяка. Установлено, что улучшение качества изделий при высоких скоростях выдавливания может быть достигнуто за счет удлинения зоны нагнетания червяка. Для полиэтилена высокого давления и некристаллич. полимеров при отношении длины червяка к его диаметру 20 : 1 половина всей длины червяка может составлять зону нагнетания. В. Лапшин

9П108. **Машины для изготовления изделий методом выдувания.** К о б а я с и С ё д з и. «Пурасутиккусу, Japan Plast.», 1960, 11, № 2, 62—69 (японск.).—Приведены описание и характеристики машин, изготовляемых компанией Мацуда, для переработки пластмасс в бутылки, флаконы и др. методом выдувания. В. И.

9П109. **Оборудование для высокочастотного подогрева пластических материалов.** И с о б э К о с а к у. «Кобунси», 1960, 9, № 6, 374—378 (японск.).—Наиболее широкое применение получила аппаратура для ВЧ-сварки поливинилхлорида. В 1959 г. в Японии эксплуатировалось 1385 аппаратов для ВЧ-сварки общей мощностью 1842,5 *квт* и 115 аппаратов для предварительного подогрева мощностью 239 *квт*. Приведены примеры применения ВФ-аппаратуры в пром-сти пластмасс. В. Иоффе

9П110. **Формы для вакуумного формования.** W e r r e l l H. Vacuum forming moulds. «Plastics», 1960, 25, № 273, 271—272, 286, 288 (англ.; рез. нем., франц.).—Проведен техно-экономич. анализ применения различных материалов для изготовления форм для вакуумного формования. Рассмотрены следующие материалы: алюминий, гипс, древесина, фенопласты, эпоксиды и др. Приведена схема процесса изготовления форм из эпоксидных смол. М. Гурарий

9П111. **Устройство для автоматической подачи пленки.** F o r r y D. R. A new development for automatic film feeding. «Austral. Plast.», 1960, 16, № 178, 32—34 (англ.).—Предложено устройство для автоматического регулирования подачи пленок из сарана, полиэфирных и других пластиков в упаковочную машину при высокой скорости питания. Описана схема предлагаемого устройства. Е. Замбровская

9П112. **Справочник по международной промышленности пластмасс.** Handbuch der Internationalen Kunststoffindustrie. Zürich, Verl. internat. Wirtschaftslit. G. m. b. H., 1958, 1056 S., ill. (нем., англ. и франц.)

9П113. **Ежегодник журнала British Plasfics за 1960 г. Классифицированный указатель по промышленности пластмасс.** British Plastics Year Book 1960. A classified guide to the plastics industry. 13th ed. London, Iliffe and Sons, Ltd, 1960, 692 pp., ill., 42 sh. (англ.)

9П114. **Значение полимерных материалов в народном хозяйстве СССР.** Берков Е. А. М., Госпланиздат, 1960, 158 стр., илл., 2 р. 40 к.

9П115. **Полиэтилен. Технология и области применения полимеров этилена.** Изд. 2-е. Polythene. The technology and uses of ethylene polymers. 2nd ed. Eds Renfrew A., Morgan Phillip. London, Iliffe and Sons Ltd; New York, Interscience, 1960, xxii, 781 pp., ill., 165 sh. (англ.).

9П116. **Полиакрилаты.** Horn Milton B. Acrylic resins. New York, Reinhold Publ. Corp., 1960, vii, 184 pp., ill., 4.50 doll. (англ.)

9П117. **Исследование и применение фенольных смол.** Пекин, Цзяньчжу гунчэн чубаньшэ, 1960, 50 тыс. иерогл., О. 37 юаня (кит.)

9П118. **Полиэфирные смолы.** Lawrence John R. Polyester resins. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, Ltd, 1960, ix, 251 pp., ill., 46 sh. (англ.)

9П119. **Стеклопластики.** Glass fibre reinforced plastics. Ed. De Dani A. London, Newnes, 1960, 296 pp., ill., 50 sh. (англ.)

9П120. **Основы техники экструдирования.** Jacobi Hans Rudolf. Grundlagen der Extrudertechnik. München, Carl Hanser, 1960, 137 S., ill. (нем.)

9П121. **Безлитниковое формование.** Moslo Ernest P. Runnerless molding. New York, Reinhold Publ., Corp., 1960, xi, 162 pp., ill., 4.95 doll. (англ.)

9П122. **Проектирование судов из пластмасс.** Аврух М. Г., Л., Судпромгиз, 1960, 340 стр., илл., 12 р. 65 к.

9П123. **Склеивание древесины в поле токов высокой частоты.** Ковальчук Л. М. М.—Л., Гослесбумиздат, 1960, 160 стр., илл., 5 р. 5 к.

9П124. **Способ контроля скорости полимеризации.** Ross Maurice, Saxty Lionel John. Improvements in and relating to polymerisation. [Peterlite Products Ltd]. Англ. пат. 818472, 19.08.59.—Патентуется способ контроля скорости термич. полимеризации ненасыщ. соединений винильного и аллильного типов, основанный на измерении изменяющихся в ходе процесса электрич. характеристик полимеризующегося материала (диэлектрич. постоянной, коэф. мощности, тангенса угла потерь или электрич. сопротивления), что позволяет выбирать оптимальные режимы процесса. Напр., материал полимеризуют при некоторой т-ре до начала гелеобразования, затем т-ру снижают и ведут процесс до начала отверждения материала, после чего т-ру снова несколько поднимают и при этой т-ре заканчивают процесс. Для измерения электрич. характеристик используют формы с заделанными в их стенки электродами. Напр., нагревают при 80° смесь 20 ч. триаллилцианурата, 15 ч. аллилметакрилата, 65 ч. метилметакрилата и 0,1% перекиси бензоила до получения сиропоподобной массы, после чего к смеси добавляют 0,5% перекиси ди-*трет*-бутила и выливают ее между пластинами размером 450 × 450 *мм* при расстоянии между ними 8 *мм*. Форму помещают в печь при 50°. В ходе процесса коэф. мощности возрастает и проходит через максимум. Когда его значение уменьшится в 2,6 раза по сравнению с максимальным, т-ру снижают до 40° и ведут процесс до достижения второго (более низкого) максимума коэф. мощности, после чего т-ру снова поднимают до 50°; смесь выдерживают при этой т-ре 5 час. и извлекают из формы гомог., жесткий, прозрачный, размягчающийся при 100° лист (общее время полимеризации 20 час.). При полимеризации в течение 20 час. при 50° аналогичные смеси вызывают сильное повреждение стеклянных форм, тогда как при 40° за 20 час. полимеризующаяся смесь не достигает твердого состояния.

С. Басс

9П125. **Способ получения полимеров.** Dow Robert. Method of making polymers. [George S. Nalle, Jr]. Пат. США 2893937, 7.07.59.—Патентуется способ фотополимеризации ненасыщ. органич. соединений (напр., стирола (I), метилстирола, метилметакрилата, а также смесей I с бутадиеном или акрилонитрилом или со смесями указанных мономеров или их полимеров) при облучении полимеризуемого мономера или смеси светом с длиной волны 1800—7200 A в присутствии 0,01 вес.% перекиси этилметилкетона (II). Используют солнечный или искусственный свет (напр., облучение с помощью УФ-лампы) при непрерывном или периодическом освещении. Напр., смесь 1000 ч. стирола и 1 ч. II запаивают в кварцевом сосуде в атмосфере N_2, сосуд помещают в термостат при 41° и облучают солнечным светом в течение 2 дней. Получают твердый, прозрачный полимер с высоким мол. весом (выход 93%). В отсутствие II полимеризация в аналогичных условиях приводит к образованию сиропообразного продукта.

С. Басс

9П126. **Способ хранения гидрозолей в сухом состоянии.** Gates John W., Jr., Dann John R., Illingsworth Bernard D. Method for storing hydrosols in a dry reusable state. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2856371, 14.10.58.—Предлагается способ приготовления сухих, долгосохраняющихся полимерных гидрозолей, легко диспергируемых в воде, смешением 1 вес. ч. полимерного гидрозоля (ПГ) с 1—9 вес. ч. водн. р-ра желатины (в расчете на сух. в-во). ПГ получают путем эмульсионной сополимеризации алкилакрилатов, алкилметакрилатов, бутадиена, изопрена или хлоропрена (1-й компонент) со стиролом, акрилонитрилом или метакриламидом (2-ой компонент), а также сополимеризацией двух мономеров из указанных групп с желатиной (I) или производными I и ненасыщ. к-т (напр., малеатом I) (3-й компонент). После охлаждения застывшую смесь размельчают до дискретных частиц и высушивают досуха. Напр. (в вес. ч.), получают гидрозоль, содержащий 20% твердых в-в, путем эмульсионной сополимеризации 59 *н*-бутилакрилата, 25 акрилонитрила и 16 малеата I. Гидрозоль смешивают с водой и получаемую дисперсию смешивают с водн. дисперсией I. После застывания и высушивания получают сухие хлопья, легко диспергируемые в воде при подогреве до 50°. С. Басс

9П127. **Способ полимеризации моновинилиденового соединения в водной суспензии.** Wiley Ralph M. Method of polymerising a monoethylenikally unsaturated vinylidene compound in aqueous suspension. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2875185, 24.02.59.—Для полимеризации получают водн. суспензию при перемешивании по крайней мере одного несовместимого с водой моноэтиленненасыщенного моновинилиденового соединения (можно винилиденхлорида или стирола) в среде, содержащей гидрофильный коллоидальный гранулирующий агент и 35—50 об.% воды, в таких условиях, чтобы образовались капельки мономера желаемого размера; затем дисперсию сгущают путем растворения в ее водн. фазе углевода в качестве загустителя (напр., камеди белой акации, картофельного крахмала) в кол-ве, достаточном для предотвращения гравитационного отделения дисперсной фазы от водн. фазы, после чего прекращают содействующее диспергированию перемешивание и при действии тепла и катализатора осуществляют полимеризацию мономера (при этом желательно в сгущенной дисперсии

избежать турбулентности). Получают однородные полимерные шаровидные гранулы. Напр., 80 ч. винилиденхлорида, содержащего 0,4 ч. перекиси бензоила, энергично перемешивают со 160 ч. воды, содержащей 0,1% метилцеллюлозы, и получают суспензию. После осаждения суспензию декантируют 100 ч. воды. Затем полученную дисперсию сгущают путем введения в нее 20 ч. водн. р-ра, содержащего 1,6 ч. камеди, и композицию выдерживают при 50° в течение 48 час. в нетурбулентном состоянии. Получают продукт, представляющий собой однородную гранулированную свободно текущую массу полимера, пригодную после сушки для экструзии. При приготовлении полимера без камеди получают твердые куски, которые перед экструзией необходимо подвергнуть дроблению и измельчению. Д. Бронда

9П128. **Комплексные катализаторы полимеризации.** Truett William Lawrence. Coordination polymerization catalysts. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2899415, 11.08.59.—Патентуется способ полимеризации этилена с образованием твердых неразветвленных полимеров, содержащих небольшое число винильных групп, при т-рах до 300° и давлении 10—500 *ат* в присутствии инертного органич. р-рителя и каталитич. системы, получаемой смешением 1 моля $AlCl_3$ или $Al(OC_2H_5)_3$ с $\geqslant 1$ молем этилмагнийбромида. Катализатор используют в кол-ве 0,1—10 вес.% Al от веса мономера. Напр., к нагретому до 50—55° р-ру 0,03 моля ACl_3 в 200 *мл* циклогексана быстро добавляют 0,03 моля эфирного р-ра этилмагнийбромида (в атмосфере N_2), смесь встряхивают несколько мин. и вводят в реактор емк. 325 *мл*. После продувки N_2 и эвакуирования реактор заполняют этиленом (175 *ат*) и встряхивают содержимое сосуда 90 мин. при 200°. Продукт промывают ацетоном, метанолом, смесью HCl и метанола, снова ацетоном и сушат при 70°. Получают 1,4 *г* полимера с плотностью 0,945, из которого формуют жесткие пленки. С. Басс

9П129. **Способ полимеризации олефинов.** Procédé de polymérisation d'oléfines. [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1184303, 20.07.59.—Олефины (напр., этилен) полимеризуют при относительно низком давл. (< 100 *ат*) и в инертн. р-рителе в присутствии катализатора, содержащего галогенид металла III группы (напр., $AlCl_3$), галогенид одного из тяжелых металлов IV—VI групп (напр., $TiCl_4$) и, кроме того, металл I или VIII групп. В качестве инертн. р-рителя применяют алифатич., циклич. или ароматич. углеводороды или их смеси. Из металлов I группы применяют Na, K или Li. Катализатор готовят, нагревая в инертном р-рителе галогенид металла III группы и металл I или VIII групп сначала до 100—200°, а затем под давлением H_2 и полимеризуемого олефина и добавляют тяжелый металл IV—VII групп. Приготовление катализатора и полимеризацию осуществляют в одном сосуде. Пример. В автоклав емк. 1 *л* вводят 250 *мл* сухого ксилола, 13,4 *г* (0,1 моля) $AlCl_3$ и 6,9 *г* (0,3 моля) Na в виде тонкого порошка; смесь нагревают до 120° и автоклав охлаждают. Автоклав продувают H_2 и затем заполняют H_2 под давл. 20 *кГ/см²* и этиленом при том же давлении. Общее давление смеси 40 *кГ/см²*. Смесь нагревают 2 часа при 120°; после охлаждения наблюдают падение давл. смеси на 8 *кГ/см²*, затем снова нагревают 4 часа до 120°, вызывая падение давл. на 15 *кГ/см²*. После этого смесь охлаждают и вводят в автоклав в атмосфере аргона 2 *г* (0,0105 моля) $TiCl_4$ в 20 *мл* ксилола и затем 200 *г* этилена под давл. 55 *кГ/см²*; смесь нагревают 1,5 часа при 120° и выдерживают остывающую массу 16 час., затем нагревают 9 час. при 150° и оставляют массу на 48 час. Давление падает на 25 *ат*. Общий расход этилена ~100 *г*. Из автоклава извлекают темно-серую губчатую массу (140,7 *г*) и в течение 1 часа обрабатывают ее 420 *мл* метанола, содержащего 42 *г* HCl, после чего промывают водой и отжимают. Получают 99 *г* белого порошкообразного полимера с т. размягч. 125—128°. В. Толстогузов

9П130. **Полимеризация этилена.** Anderson Arthur William, Bro Manville Isager. Polymerization process. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2879263, 24.03.59.—Твердый полиэтилен с линейной структурой, большими мол. весом и вязкостью получают в присутствии инициатора, представляющего собой продукт р-ции соединения Ti или Zr (бромида или хлорида) и щелочного металла, и активатора — углеводорода с двойной или тройной связью между атомами C. Щел. металл применяют в кол-ве, достаточном для восстановления Ti до трехвалентного состояния. Полимеризацию проводят в р-рителе (ароматич. или насыщ. углеводороде, бензоле, толуоле, циклогексане). Активаторы должны хорошо смешиваться с реакционной средой. Пример. В реактор объемом 330 *мл* вводят 100 *мл* циклогексана и 2,3 *г* Na (0,1 моля). Реактор охлаждают и эвакуируют, добавляют в качестве активатора по каплям 4,2 *г* (0,1 моля) пропилена, нагревают при 150° в течение 15 мин., затем охлаждают до ~20° и вводят 3,46 *г* (0,02 моля) $TiCl_4$, растворенного в 40 *мл* C_6H_{12}. Реакционную массу вторично нагревают до 100° и вводят этилен под давл. 35—49 *ат*. Реактор охлаждают, избыток мономера выливают, а полученный полимер отделяют фильтрованием от реакционной смеси, промывают и сушат. Получают 56,3 *г* твердого белого полимера, из которого отливают пленки при 200° и давл. 1400 *ат* в течение 2 мин. В качестве активаторов используют также изобутилен, ацетилен, α-метилстирол, циклогексан, этинилбензол, бутадиен, *цис-* и *транс-*бутен-2. В качестве катализатора применяют также литий, калий и $TiBr_4$. Л. Шуб

9П131. **Способ получения полиэтилена.** Franke Walter, Holz Alfons. Verfahren zur Herstellung von Polyäthylen. [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1063804, 25.02.60.—Этилен полимеризуют в присутствии инертного р-рителя при т-ре 20—150° и давл. < 50 *ат* и с применением в качестве катализатора смеси галоидалкила и продукта р-ции галогенида Co^{2+} с легким металлом (с добавлением гидрида металла или без него). Получают высокомолекулярный полиэтилен с хорошим выходом по времени и съему из аппаратуры. Напр., в автоклаве (в атмосфере N_2) в 1000 *мл* лигроина суспендируют 22 *г* безводн. $CoBr_2$, 10 *г* Al (крупы) и 110 *г* C_2H_5Br, смесь нагревают 2 часа при 150° и перемешивании, охлаждают до 100°, после чего нагнетают этилен под давл. 50 *ат* до тех пор, пока давление не перестанет снижаться. Затем охлаждают автоклав и получают серую суспензию полиэтилена в лигроине, которую фильтруют, промывают смесью CH_3OH и HCl, а затем ацетоном, сушат и получают 80 *г* белого полиэтилена с мол. весом > 25 000. М. Альбам

9П132. **Смешение кислорода с этиленом при производстве полиэтилена.** Кодама Нобудзиро, Танигути Исодзи, Юаса Юкио, Футода Таданао, Тэрада Ютака. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5948, 6.08.57.—Для уменьшения колебаний в содержании O_2 в C_2H_4 последний вводят непосредственно в анодное отделение водн. электролитич. ячейки (ЭЯ). Пример. C_2H_4, содержащий 0,001% O_2, вводят в ЭЯ со скоростью 28,8—30,7 *л/час*. Сила тока в ЭЯ 1,16—1,38 *а*. Получают C_2H_4, содержание O_2 в котором колеблется в пределах ±0,0001%. Э. Тукачинская

9П133. **Способ полимеризации алкенов при атмосферном давлении.** Oláh György, Kuhn István. Eljárás alkének légköri nyomáson történő polimerizációjára. Венг. пат. 145215, 15.09.59.—Патентуется способ полимеризации алкенов при атмосферном давлении в

присутствии комплекса алкилфтористого бора или другого стабильного катионфтористого бора. Пример. К смеси 2-метилпентана и жидкого этилена (2 : 1, т-ра —110°) прибавляют 5% этилфтористого бора и 0,1% титантеноилтрифторацетоната. После 3-часового нагрева до т-ры ~20° смесь фракционируют. Получают 20% углеводородов C_8—C_{16}. М. Коловертнова

9П134. **Получение полипропиленов.** Procédé de préparation de polypropylènes [Union Chimique Belge, Soc. An.]. Бельг. пат. 548468, 20.11.59.—Жидкий или газообразный пропилен контактируют с абсорбированным инертной основой катализатором, полученным р-цией $TiCl_4$ и одного или нескольких соединений общей ф-лы RMe, где R — углеводородный радикал, имеющий 2—5 атомов C, и Me — щел. металл, напр. амилнатрий, амиллитий, аллилнатрий. Р-ция протекает при т-ре выше —50° (15—85°) под давлением < 200 *ат* (1—100 *ат*) в присутствии одного или нескольких углеводородных р-рителей. Пропилен может содержать примесь одного или нескольких инертных газов. Патентуемым способом полимеризуют также смесь пропилена и меньшего кол-ва этилена, вводимого в зону р-ции во вторую очередь. Полученные полимеры разделяют фракционированным растворением на аморфные и кристаллич. фракции. Продукт применим для формования прессованием, литьем под давлением, для произ-ва листов, оболочек и волокон из расплава или р-ра. Напр., р-р 2 *г* $TiCl_4$ в 10 *мл* пентана абсорбируют 100 *мл* кристаллич. алюмосиликатов или цеолитов и вводят в суспензию амилнатрия, содержащую 1 *г* Na в 100 *мл* пентана, помещенную в железную трубу. Затем под давл. 10 *ат* вводят пропилен и смесь оставляют на 16 час. при 20°. Образовавшийся полимер отделяют от катализатора и промывают подкисленным спиртом и водой. Получают 6 *г* полимера, имеющего мол. в. 350 000, т. пл. 165° и содержащего 53% кристаллич. фазы. Ю. Васильев

9П135. **Способ получения продуктов полимеризации.** Weitz Hans-Martin. Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 10582557, 5.11.59.—При полимеризации олефинов в качестве катализаторов применяют продукты присоединения металлов или смесей металлов и их галогенидов к кетонам. Применяют добавки $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ или C_2H_5Cl, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$, C_2Cl_6, CCl_3Br, CF_3J, *трет*-бутилхлорид, $(C_6H_5)_3CCl$, трихлорацетонитрил или $C_6H_5CCl_3$ или их смеси. Напр. (в ч.), 100 свежеперегнанного стирола, 200 циклогексана, 5 фенилдифенилкетона и 2 K перемешивают 0,5 часа при 65° под N_2, затем вводят 0,5 CCl_4, через 1 час реакционную смесь охлаждают и добавляют 1000 CH_3OH; выпавший полимер отфильтровывают, промывают р-ром HCl в CH_3OH и затем CH_3OH, сушат и получают 70 ч. желтоватого полистирола. М. Альбам

9П136. **Способ получения полимеров.** Ohlinger Helmut, Bronstert Klaus, Mosthaf Helmut. Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1066744, 31.03.60.—Стирол и(или) его замещенные в ядре производные полимеризуют также и в смеси с другими мономерами, напр., с ⩽ 30% α-метилстирола, при 160—240° в присутствии по крайней мере такого же кол-ва низкомолекулярного полистирола и в отсутствие регуляторов и катализаторов и получают низкомолекулярные полимеры с K_w ⩽ 40. Напр., 1 ч. полистирола с K_w 28 растворяют в 1 ч. стирола, р-ром заполняют автоклав с мешалкой, быстро нагревают под давлением N_2 5 *ати* до 200°, полимеризуют 2 часа, после чего давление снимают; горячий полимер сливают в жидком виде, дают ему застыть и получают прозрачную смолу с K_w 25. М. Альбам

9П137. **Удаление щелочных металлов из вязких углеводородных жидкостей.** Cull Neville Leverne, Mertzweiller Joseph Kern, Segura Marnell Albin. Removal of alkali metals from viscous hydrocarbon liquids. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2862982, 2.12.58.—Для удаления остатков катализаторов (щел. металлов) из полимеров или сополимеров диолефинов с сопряженными двойными связями применяют обработку их отбельной глиной, содержащей 1,25 вес.% влаги. Пример (в вес. ч.). Из 80 бутадиена, 20 стирола, 200 варсола (нефтяного р-рителя с т. кип. 150—200°), 40 диоксана, 0,2 изопропанола и 1,5 Na (10—15 μ) при 50° получают маслянистый полимер. Фильтрованием последнего через глину Attapulgus получают бесцветный продукт, имеющий нейтр. реакцию. Э. Тукачинская

9П138. **Синтетические органические катионные полиэлектролиты и способ их получения.** Juda Walter, Hamerschlag Allan H. [Ionics, Inc.]. Пат. США 2860097, 11.11.58.—Сополимеризацией моноэтиленового соединения (напр., стирола) с винилпиридином получают линейную матрицу, которую хлорметилируют, а затем превращают в четвертичное основание, представляющее собой растворимый полиэлектролит. При взаимодействии же содержащего > 1 этиленовой группы соединения (напр., диизопропенилбензола) образуется разветвленная матрица, которая после аналогичной обработки дает нерастворимый неплавкий полиэлектролит. Пример. Смесь 100 *г* *п*-метоксистирола, 100 *г* 1-винил-2-пирролидона и 0,4 *г* *азо-бис*-изобутиронитрила нагревают 20 час. при 80° при атмосферном давлении и 5 час. при 130° в вакууме. Полученный полимер охлаждают, измельчают, растворяют в $(ClCH_2)_2O$, через 24 часа выливают в воду, осажденный полимер собирают, промывают и растворяют в водн. $(CH_3)_3N$. Полученный р-р выливают в ацетон, выпавший в осадок водорастворимый продукт сушат при 60°. Указанные продукты применяются в качестве клеев, бактерицидных, коагулирующих и флоккулирующих агентов, добавок, улучшающих структуру почв, а также секвестренов. Э. Тукачинская

9П139. **Матирование поверхности изделий из полистирола и других прозрачных пластических материалов.** Procédé pour dépolir le polystyrène ou autre matière plastique transparente et produit industriel nouveau en résultant) [Marcel-Léon Devost]. Франц. пат. 1177917, 30.04.59.—Изделия из полистирола или другого прозрачного материала с нанесенными на них делениями (линейки, угольники, транспортиры и т. д.) для улучшения видимости шкалы покрывают с лицевой стороны в-вом, образующим полупрозрачной слой, одновременно защищающий шкалу от истирания. Для покрытия изделий из полистирола, напр., применяют «виниловые чернила». Приложены рисунки изделий. Ю. Васильев

9П140. **Полимеризация в гранулах винильных соединений.** Procédé pour la polymérisation en perles de composés vinyliques. [Solvic Soc. An.]. Бельг. пат. 557662, 11.03.60.—Винильные мономеры и их смеси полимеризуют в присутствии воды, защитных коллоидов, катализаторов и H_2, используемого в кол-ве 5—50 *мг/кг* исходного мономера. Полученные полимеры и сополимеры состоят из агломерата весьма малых частиц, легко абсорбирующего пластификаторы. Напр., в автоклав помещают 200 ч. воды, 0,5 ч. поливинилового спирта в качестве диспергатора и защитного коллоида и 0,25 ч. перекиси лауроила. Для пеногашения добавляют следы силиконового масла. Автоклав вакуумируют до 160 *мм* рт. ст. и продувают N_2, повторяя обе операции трижды, и вновь вакуумируют. Затем вводят 100 ч. винилхлорида и 0,003 ч. H_2 и нагревают до 52°. Полимеризацию прекращают при падении давления до 3,5 *кГ/см²*. Удаляют мономер и отжимают полученный поливинилхлорид, имеющий мол. в. ~60 000. Приведены микрофотографии полимеров, полученных в различных условиях. Ю. Васильев

9П141. **Способ обработки хлорсодержащих композиций из смол.** Rocky Joseph F., Nissel Frank R. Chlorine-containing resinous compositions and improved method for processing the same. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2897176, 28.07.59.—Композиция (КМ) на основе полимеров винилхлорида или его сополимеров с винилиденхлоридом или винилацетатом, способная каландроваться с высокими скоростями с образованием тонких пленок, содержит пластификатор и 0,01—0,03 вес.% полиэтилена. Напр. из КМ, содержащей (в вес. ч.) 60,3 сополимера винилхлорида (95%) и винилацетата (5%), 27,6 диоктилфталата (пластификатор), 1,1 дибутилдилаурата олова (стабилизатор), 11 красителя и 0,02 вес.% полиэтилена, каландрованием получают тонкие пленки со скоростью (~36 *м/мин*), в 2 раза большей, чем из аналогичной КМ, содержащей вместо полиэтилена 0,3 вес.% стеариновой к-ты (~18 *м/мин*). С. Басс

9П142. **Способ приготовления твердых пластин из поливинилхлорида.** Pazonyi Tamás. Eljárás kemény PVC lemezek előállítására. [Szerves Vegyipari és Műanyagipari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145145, 15.08.59.—Описан упрощенный способ приготовления твердых пластин из поливинилхлорида (ПВХ). При т-ре агломерации из порошкообразного ПВХ изготовляют плиты, затем их подвергают прессованию. Агломерацию проводят на конвейере. Преимущество метода состоит в получении пластин без напряжения. Пример. 100 *кг* порошка ПВХ, 2 *кг* стабилизатора (фталата Pb), 20 *кг* наполнителя (испанских белил) и 8 *кг* пластификатора (дибутилфталата) перемалывают в шаровой мельнице. Порошок высушивают до влажности 0,2%, просеивают через сито с 250 отверстиями на 1 *см*^{2} и наполняют им противни глубиной 0,5—8 *мм*. Противни с порошком выдерживают 5 мин. при 200—260°. Полученные плиты после охлаждения подвергают прессованию.

М. Коловертнова

9П143. **Получение линейных полиэфиров.** Нагао Хидэо, Мифунэ Акира. [Тэйкоку дзиндзо кэнси кабусики кайся]. Японск. пат. 6392, 17.08.57.—194 вес. ч. диметилтерефталата и 136 вес. ч. этиленгликоля нагревают в атмосфере азота при перемешивании в присутствии 0,1% катализатора. Т-ру в течение 6 час. постепенно повышают от 180 до 210°; получают дигликольтерефталат (I), выход 92%. I расплавляют в атмосфере N_2 при 230°, перемешивая и отгоняя этиленгликоль при 250°/20 *мм*. Через 30 мин. перемешивание замедляют, т-ру медленно повышают до 275°, давление понижают до 0,1 *мм*. Через 2 часа получают полимер, имеющий вязкость 0,72. В качестве катализатора применяют $Co_3(BO_3)_2$ или смесь его с ацетатом или окисью Al, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn или Zr. При проведении р-ции в отсутствие катализатора выход I составляет 6%, вязкость полимера 0,28.

Э. Тукачинская

9П144. **Изготовление магнитной звукозаписывающей ленты.** Тавара Сёити. [Нитто дэнки котё кабусики кайся]. Японск. пат. 3427, 7.06.57.—К порошку $FeO \cdot Fe_2O_3$, кристаллы которого имеют игольчатую форму, с размером частиц 0,01—10 μ, добавляют термопластичную синтетич. смолу, напр. полиэтилен или винилхлорид. Смесь хорошо перемешивают, пропускают через подогретые валки, и полученные в результате прокатывания листы смолы вытягивают в направлении движения ленты. Эта обработка ленты способствует равномерному распределению порошка $FeO \cdot Fe_2O_3$ в ленте, повышает звукочувствительность ленты и ее механич. прочность. Пример. Смесь 50% порошка $FeO \cdot Fe_2O_3$ с размером частиц в 1 μ 45% винилхлорида и 5% диоктилфталата хорошо перемешивают и пропускают через валки, подогретые до 180°. Полученные листы подогревают до 50—170° и вытягивают в виде ленты. М. Кирпшэ

9П145. **Способ кристаллизации зернистого полиэтилентерефталата.** Merkes Rudolf, Slavík Vlastimil. Způsob krystalisace zrněného polyethylentereftalátu. Чехосл. пат. 89715, 15.04.59.—Кристаллизацию частиц аморфного полиэтилентерефталата (I) проводят в смеси с 3-кратным и более избытком кристаллич. I, что позволяет вести кристаллизацию при т-ре выше точки перехода 2-го порядка (лучше всего при 120—140°). По предлагаемому способу кристаллизацию I производят одновременно с его гомогенизацией. Пример. В гомогенизатор, из которого периодически отбирают кристаллич. зернистый I, добавляют аморфный I с таким расчетом, чтобы соотношение кристаллич. и аморфного материалов было >5 : 1. В паровую рубашку гомогенизатора подводят пар с давл. 5 *ати*, поддерживающий т-ру на уровне 120 ± 5°. При использовании I с влажностью <0,1 вес.% характеристич. вязкость ПЭТ понижается (измеряют в смеси фенола с трихлорэтаном, 1 : 3, при 30°). Теплоту зернистого I используют в стационарных сушилках, в которых происходит сушка при т-ре ⩾ 120°. З. Смелый

9П146. **Способ получения поперечносшитого поливинилового спирта.** Miller Alexander A. Method of producing cross-linked polyvinyl alcohol. [General Electric Co.]. Пат. США 2897127, 28.07.59.—Патентуется способ получения сшитого поливинилового спирта путем облучения эфиров поливинилового спирта (напр., поливинилацетата и других эфиров алифатич. к-т) электронами с энергией $5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^7$ *эв* при общей дозе $1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$ рентгенов с последующим деацилированием эфира с помощью спирт. р-ра основания. Эфир облучают в виде пленки или гранул. Напр., гранулированный поливинилацетат, облученный дозой $2 \cdot 10^7$ рентгенов, кипятят 1 час в 1%-ном метанольном р-ре NaOH, продукт промывают водой и сушат. Выход 94%. Патентуемые продукты обладают большей эластичностью, более высокой устойчивостью к влаге и менее чувствительны к тепловому старению по сравнению с поливиниловым спиртом. С. Басс

9П147. **Очистка поливинилацеталей.** Dahle Joseph. Process of purification of polyvinyl acetals. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2859207, 4.11.58.—Поливинилацетальную смолу растворяют в р-рителе, смешивающемся с водой (напр., CH_3OH), полученный р-р встряхивают с водой при 30—60°. При этом смола переходит в гелеобразное состояние; бо́льшая часть примесей и значительное кол-во CH_3OH переходят в водн. фазу. Обе фазы легко разделяются центрифугированием. Э. Тукачинская

9П148. **Способ производства оптически гомогенного полиметакрилата.** Marek Oldřich. Způsob výroby opticky homogenního polymetakrylátu. Чехосл. пат. 89662, 15.04.59.—Патентуется способ изготовления блоков или пластин из полиметилметакрилата, характеризующихся полной оптической гомогенностью и отсутствием заметных внутренних напряжений. Способ отличается тем, что по истечении 20% от общего времени процесса полимеризацию осуществляют в водн. среде. Это позволяет лучше отводить теплоту р-ции, что повышает качество изделий и сокращает время полимеризации на 30—50%. Пример. Мономер или форполимер метилового эфира метакриловой к-ты полимеризуют между пластинками из силикатного стекла, обклеенными картоном, на воздухе при 60° в течение 8 час. Затем удаляют картон и продолжают полимеризацию 24 часа при 40° в водн. среде и завершают процесс в течение 8 час. при 97°, также в воде. После окончания полимеризации извлекают из ванны готовые полиметилметакрилатные пластины или блоки и отделяют от них пластинки силикатного стекла. З. Смелый

9П149. **Получение полимеризуемого бензилметакрилата.** Dvořák Jan, Majer Josef. Způsob výroby polymerovatelného benzylmethakrylátu. Чехосл. пат. 88707, 15.02.59.—Предлагается метод получения бензил-

метакрилата, отличающийся тем, что метилметакрилат или другой алифатич. эфир метакриловой к-ты переэтерифицируют бензиловым спиртом в присутствии щел. или кислых катализаторов. Чистый бензилметакрилат имеет т. кип. 84° при 2 *мм* рт. ст. Пример (в ч.). Смесь 140 метилметакрилата, 108 бензилового спирта, часть которого добавлением K (0,5) превращена в алкоголят K, и 2 пирокатехина кипятят до тех пор, пока перегоняется азеотропная смесь метилметакрилата с метанолом (4—5 час.) при флегмовом числе 1 : 5. За это время т-ра смеси повышается до 150°. Затем нагрев прекращают, смесь охлаждают и фильтруют для отделения выпавших солей. Перегонкой при обычном давлении из смеси удаляют избыток метилметакрилата, затем при пониженном давлении — не прореагировавший бензиловый спирт и, наконец, бензилметакрилат, который перегоняют при 15 *мм* рт. ст. в пределах 117—120°. Выход 82%. З. Смелый

9П150. **Получение растворов полиакрилонитрилов.** Нагао Хидэо, Утида Мория, Ямагути Тэруо. [Тэйкоку дзиндзо кэнси кабусики кайся]. Японск. пат. 7792, 18.09.57.—Полиакрилонитрил, содержащий в молекуле <95 вес.% акрилонитрила, растворяют в смешанном р-рителе, содержащем в качестве основного компонента ацетонитрил, хлорацетонитрил или α-оксипропионитрил и в качестве второго компонента — диметилформамид, диметилацетамид, тетраметиленсульфон, формилморфолин, цианацетамид, фумаронитрил, малононитрил, нитрофенол, оксиацетонитрил или этиленкарбонат. Пример. К 300 вес. ч. р-рителя, состоящего из ацетонитрила (97,5%) и диметилформамида (2,5%), добавляют 100 вес. ч. порошка сополимера акрилонитрила (86%) и винилацетата (14%) со средним числом полимеризации 60 000. К смеси добавляют H_2SO_4 (2% от кол-ва р-рителя) и постепенно подогревают до 80°. Через ~2 часа суспензия превращается в прозрачный вязкий р-р. В патенте приведено 4 примера получения р-ров различных полимеров акрилонитрила в различных указанных выше р-рителях.

М. Кирша

9П151. **Получение полимеров на основе продуктов взаимодействия 1,2,4-триметиленциклогексана с α,β-ненасыщенными соединениями.** Benson Richard E. Reaction products of 1,2,4-trimethylenecyclohexane with alpha, beta-ethylenically unsaturated compounds, their preparation and homopolymers thereof. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2894936, 14.07.59.—Патентуется способ получения полимеров 6-метилен-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина, имеющего при одном из атомов C в положении 2 или 3 один заместитель, являющийся группой CN, NO_2, CHO, COR, COOH, COOR, $CONH_2$, COCl, SO_2R, C_6H_5, CH-CH_2, причем R в заместителях представляет собой углеводород, свободный от алифатич. ненасыщенности и содержащий от 1 до 6 атомов C. Полимер получают взаимодействием 1,2,4-триметиленциклогексана с α,β-ненасыщенными соединениями общей ф-лы $(X)_2C{=}C(X)_2$, где по крайней мере одна из групп X — ненасыщенная. Р-ция протекает при т-рах 10—175°, преимущественно 50—150°, в присутствии катализатора типа никелькарбонилфосфинов общей ф-лы $(R_3P)_2Ni(CO)_2$ или никелькарбонилфосфитов общей ф-лы $[(RO_m)_3P]_nNi(CO)_{4-n}$, где n изменяется от 1 до 3, $m = 0$ или 1, а R — углеводородный радикал, свободный от алифатич. ненасыщенности и содержащий ⩽7 атомов C. Продукт полимеризуется на воздухе с образованием химич. устойчивых пленок. Напр., в стальной сосуд загружают 185 *мл* стабилизированного метилметакрилата, 5 *г бис*-(трифенилфосфит)дикарбонила никеля ф-лы $[(C_6H_5O)_3P]_2Ni(CO)_2$, 0,5 *г* фенотиазина в качестве стабилизатора и 40 *г* аллена. Сосуд нагревают при 100—105° в течение 6 час. После дистилляции реакционной смеси получено 121 *г* непрореагировавшего метилметакрилата, 43 *г* бесцветного масла, кипящего в интервале 100—130° при 0,5 *мм* рт. ст., и 23 *г* вязкого остатка. Перегонкой бесцветного масла с помощью разделительной колонки получено 33 *г* продукта, кипящего при 90°/1 *мм* рт. ст., $n^{25}D$ 1,5012—1,5018, и представляющего собой 2(3)-метил-2(3)-карбометокси-6-метилен-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин (I), в котором метильная и карбометоксильные группы стоят у одного из атомов C в положении 2 или 3. Выход продукта 45%, считая на прореагировавший аллен. Структура соединения подтверждена ИК-спектром. Если тонким слоем I покрыть на воздухе стеклянную пластину при т-ре ~20°, жидкость твердеет и через несколько дней образуется мягкая, свободно изгибающаяся пленка, которая частично устойчива к органическим р-рителям (напр., толуолу и петр. эф.) и другим химич. агентам. В. Волков

9П152. **Стабилизация полиоксиметиленов мочевиной и тиомочевиной и их производными.** Kubico Michael Andrew, MacDonald Robert Neal. Stabilization of polyoxymethylene with ureas and thioureas. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2893972, 7.07.59.—Для стабилизации высокомолекулярных полиоксиметиленов, характеризующихся степенью жесткости, равной по крайней мере 1 (определяется числом перегибов при ~20° вдоль одной линии без разрушения пленок полимера толщиной 0,075—0,178 *мм* после прогрева их на воздухе при 105° в течение 7 дней), или константой скорости р-ции термич. деструкции при 222° < 1% в 1 мин. (измеряемой в открытом сосуде), используют 0,001—10 вес.% мочевины, тиомочевины, а также их углеводородных, алкоксиуглеводородных, цианууглеводородных, галоидуглеводородных или гетероциклич. оксаутлеводородных производных. Напр., смешивают 9 *г* полиформальдегида с р-ром 0,18 *г* N,N′-*бис*-(метоксиметил)мочевины в 25 *мл* метанола. Смесь выдерживают 15 час., р-ритель удаляют при ~20°, полимер сушат под вакуумом при 60° и прогревают 1 час при 135°. При нагреве в течение 0,5 часа при 180° образец теряет 7,9% своего веса, тогда как потеря нестабилизованного полимера составляет 16,5%. Стабилизованные полимеры используют для получения пленок и волокон. С. Басс

9П153. **Отверждение эпоксидных смол.** Cyba Henry A. Curing of epoxy resins. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2899407, 11.08.59.—Патентуется способ отверждения эпоксидных смол, полученных из эпихлоргидрина и 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана, нагреванием смолы при 100—300° в присутствии 5—200 вес.% диаминодифениловых эфиров, диаминодифенилсульфидов или их алкилированных производных. Используют 4,4′- и 2,4′-диаминодифениловые, 2,4′-диалкиламинодифениловый, 2,4′-ди-*втор*-бутиламинодифениловый эфиры или 4,4′-2,4′-диаминодифенилсульфиды. Напр., нагревают 9 вес. ч. жидкой эпоксидной смолы (вязкость 50—150 *спуаз* при 25°, эпоксидное число 175—210) с 1 вес. ч. 2,4′-диаминодифенилового эфира в течение 1,5 часа при 170°; получают твердый продукт.

С. Басс

9П154. **Получение продуктов конденсации, отверждаемых при комнатной температуре.** Киёмидзу Танинтиро. Японск. пат. 1543, 7.03.57.—Водо-, кислото-, щелоче- и теплостойкие продукты, отверждаемые при ~20°, получают полимеризацией фенолов, содержащих ненасыщ. алкильные группы — остатки линоленовой, линолевой или олеиновой к-т, присоединенные через эфирные или кетонные связи,— в присутствии S, перекисей или галогенидов металлов, после чего смешивают с параформом. Пример (в вес. ч.). 100 продукта конденсации резорцина и линолевой к-ты смешивают с 10 S и нагревают 2 часа при 140°. Смесь 100 полученного продукта и 10 параформа затвердевает при ~20° по истечении трех суток. Э. Тукачинская

9П155. **Способ получения конденсированных искусственных смол в виде гранул.** Mikes János. Eljárás gyöngyalakú kondenzációs műgyanták előállítására. Венг.

пат. 144814, 15.03.59.—Жидкие смолы конденсируют в подкисленной водной среде с гранулированным стабилизатором и подвергают диспергированию механич. встряхиванием или действием ультразвука. Для конденсации применяют продукты конденсации фенолов или фурана, аминопласты и полупродукты конденсации и полимеризации. В качестве стабилизатора применяют органич. и неорганич. порошкообразные в-ва в кол-ве 1—25% (каолин, $BaSO_4$, окись хрома, тальк, бакелит, $CaPO_4$, $MgSiO_4$, $Si(OH)_4$. Пример. Продукт конденсации 1 *кг-моля* мочевины и 2 *кг-молей* формальдегида с рН 8,3 испаряют до сиропообразного состояния. Упаривание продолжают в 1 $м^3$ 5%-ной HCl, содержащей 15 *кг* талька. Получают искусств. смолу в виде гранул.

М. Коловертнова

9П156. **Способ приготовления плавящихся анилинформальдегидных смол.** Beranová Dana, Hudeček Slavko. Způsob přípravy tavitelných anilinformaldehydových pryskyřic. Чехосл. пат. 88722, 15.02.59.—Указанный способ отличается тем, что поликонденсацию проводят при молярном соотношении формальдегида и анилина >1,0 (лучше 1,05—1,20) при т-ре 40—50° в сильнокислой среде (рН 1—4) в течение 15—45 мин., после чего р-цию прекращают путем подщелачивания по известному методу. Полученные смолы более теплостойки, чем известные типы термопластич. анилиноформальдегидных смол, обладают резко выраженной точкой плавления, хорошими диэлектрич. и электроизоляционными свойствами, малой усадкой и устойчивы к действию органич. р-рителей. Пример. Для получения смолы с т. пл. 150° 1 моль анилина добавляют к 400 *мл* воды и рН доводят с помощью 110 *г* 30%-ной HCl до 3,7. После охлаждения к р-ру добавляют 1,15 моля формальдегида в виде 37%-ного водн. р-ра. Т-ру поддерживают за счет теплоты р-ции и подогрева на уровне 40°. После 30 мин. поликонденсации р-р охлаждают холодной водой до 30° и осаждают смолу добавлением 540 *г* 8,3%-ного NaOH. Осадок выдерживают при 70° в течение 2 час., отфильтровывают и промывают до прекращения р-ции на ион Cl. Далее смолу высушивают при 80° в течение 20 час. Получают 103 *г* порошкообразного продукта с т. размягч. 148°.

З. Смелый

9П157. **Производство водостойкого шлифовального полотна.** Камицукури Тосио, Эндо Юкио. [Коё кэммадзай кабусики кайся]. Японск. пат. 10749, 24.12.57.—Полотно или бумагу обрабатывают каким-либо гидрофобным составом, полученным на основе синтетич. смол, затем покрывают слоем натурального или синтетич. связующего и наносят порошок абразива. Полученное таким образом шлифовальное полотно (бумага) обладает высокой водо- и маслонепроницаемостью и высокой механич. прочностью. Пример. К 300 ч. воды, тщательно перемешивая, добавляют небольшими порциями 100 ч. поливинилового спирта. Когда спирт достаточно пропитается водой, смесь подогревают до 80—90° и полностью растворяют спирт в воде. Затем добавляют водн. р-р диметилолмочевины (5—10 ч. на 80 ч. воды); все это смешивают и, тщательно перемешивая смесь, добавляют небольшими порциями водн. р-р NH_4Cl (1—5 ч. на 20 ч. воды). Полученным р-ром пропитывают какую-либо ткань из натурального или синтетич. волокна, обладающего гигроскопичностью. Ткань пропускают через валки и удаляют излишний р-р, затем пропускают ее через подогретые каландры и просушивают. Обработанную таким образом ткань покрывают соответствующим связующим и наносят на ее поверхность одним из известных способов порошок какого-либо абразива, после чего просушивают.

М. Кирпиша

9П158. **Получение винилсульфидов замещенных мочевин и тиомочевин и полимеры на их основе.** Melamed Sidney. Vinyl sulfide of substituted ureas and thioureas, polymers thereof, and methods for making them. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2858297, 28.10.58.—Патентуются уреидо- и тиоуреидовинилсульфиды, имеющие ф-лы $CH_2{=}CHZ(NHCX)_nNR^1R^2$ (I) $CH_2{=}CHSANR^3CXNR^1R^2$ (II) $(CH_2{=}CHSZNHCXNH)_mR^4$ (III) $(CH_2{=}CHSANR^3CXNH)_mR^4$ (IV), где Z — *о*- или *п*-фенилен, а также фениленовые группы, замещенные 1—2 алкильными группами с 1—4 атомами С; X = O или S; n = 1 или 2 (в случае, когда X — атом O и $R^1 = R^2$ = H); R^1 и R^2 — радикалы, связанные друг с другом и образующие с соседним атомом N гетероциклич. кольца (морфолиновое, пиперидиновое или пирролидиновое), или радикалы, связанные только с атомом N (в последнем случае R' = H, фенил или алкил с 1—18 атомами С и R^2 = H, метил или этил); A — алкиленовая группа с 2—6 атомами С, причем в цепочке между соседними атомами S и N содержится не менее двух атомов С; R^3 = H или алкил с 1—4 атомами С; R^4 — фенил, метилен-*бис*-фенил, метилиден-*трис*-фенил или алкиленовая группа с 4—10 атомами С; m=2—3 [напр., 2-винилтиофенилбиурет, 2-уреидоэтилвинилсульфид, N-метил-N-2-(винилтио)-этилмочевина, N-этил-N′-метил-N′-2-(винилтио)-этилмочевина]. Соединения ф-лы I (в котором $R^1{=}R^2{=}$H и n=2) [напр., 2-(винилтио)-фенилбиурет, 3-метил-2-(винилтио)-фенилбиурет] получают путем р-ции эквимолярных колич. соединения $CH_2{=}CHSZNH_2$ (V), цианата щелочного металла и минеральной к-ты (соляной, серной или фосфорной) в водн. среде или в низших спиртах при 0—50° в течение 2—24 час. Соединения ф-лы II ($R^1 = R^2$ = H) получают аналогичной р-цией с использованием соединения ф-лы $CH_2{=}CHSANHR^3$ (VI), или сплавляют VI с эквимолярными кол-вами мочевины или тиомочевины при 90—180°. Соединения I или II (R^2 = H и n = 1) получают путем р-ции соединений V или VI с алкил- или фенилизоцианатами или изотиоцианатами ф-лы R′NCX (напр., фенил-, бутил- или гексадецилизоцианатами, бутил- или децилизотиоцианатами и т. д.) Р-цию ведут в инертном р-рителе (бзл., толуоле, петр. эфире, диоксане и т. д.) при 0—40° в течение 0,5—6 час. В аналогичных условиях получают соединения III и IV путем р-ции V или VI с соединениями ф-лы $R^4(NCX)_m$ (напр., тетраметилендиизоцианатом, тетраметилендиизотиоцианатом, толуолдиизоцианатом, толуолдиизотиоцианатом и т. д.). Соединения ф-лы I или II (где R^1 и R^2 не являются атомами H) получают при 0—80° р-цией V или VI с соединениями ф-лы R^1R^2NCXY, где Y — галоген (напр., с диметилкарбамилхлоридом, метилэтилкарбамилхлоридом, а также хлоркарбаматами, хлортиокарбаматами, карбамилхлоридами или тиокарбамилхлоридами морфолина, пиперидина или пирролидина). Из патентуемого уреидо- и тиоуреидовинилсульфидов полимеризацией в массе, в р-ре или в эмульсии в присутствии радикальных инициаторов (перекисей и азосоединений) получают гомополимеры с мол. в. ⩾ 20000 или сополимеры (СП) с другими мономерами (акриловой и метакриловой к-тами или их эфирами, эфирами итаконовой, малеиновой и фумаровой к-т, акрилонитрилом, акриламидом, винилхлоридом, стиролом и т. п.). Полимеризацию проводят также в присутствии кислых катализаторов (SO_2, BF_3, $SnCl_4$ и $AlCl_3$). Кроме того, из соединений ф-л I—IV (мономеров и соответствующих полимеров и сополимеров), содержащих не менее двух атомов H при двух атомах N уреидных или тиоуреидных групп, при действии CH_2O образуются метилольные производные, из которых дальнейшей конденсацией в присутствии к-т получают нерастворимые и неплавкие продукты. Получаемые полимеры и СП могут быть использованы в качестве ионообменных материалов, для получения литых изделий, труб, пленок, покрытий, эмалей для металлов, стекла, керамики, в произ-ве бумаги и т. д. Пример. (а) Р-р 24 *г* N-метиламиновинилсульфида в 50 *мл* бензола обрабатывают 16,8 *г* гексаметилендиизоцианата в 50 *мл* бензола. Продукт, осаждающийся в

виде твердого в-ва, представляет собой производное *бис*-мочевины ф-лы [$CH_2{=}CHSCH_2CH_2N(CH_3)CONHCH_2$-$CH_2CH_2$—]$_2$ (VII) и пригоден для приготовления СП. При добавлении VII в кол-ве 0,5—2% к винильным мономерам, напр., формамидоэтилвиниловому эфиру, уреидоэтилвиниловому эфиру, винилоксиэтилэтиленмочевине и аллилкарбаматам, получают растворимые СП повышенного мол. веса. При использовании других мономеров, напр., акрилатов, метилакрилатов, стирола, акрилонитрила и винилацетата и кол-ве VII 1—20% от смеси мономеров, получают нерастворимые продукты, которые можно применять в качестве ионообменных материалов, для литья, изготовления слоистых пластиков и пленок. При применении VII в качестве сшивающего агента получают очень стойкие СП: наличие сульфидной группы повышает термоустойчивость СП. По методике, описанной в примере (а), 25 *г* метилен-*бис*-фенилизоцианата конденсируют с 24 *г* N-метиламиноэтилвинилсульфида. Получают растворимый продукт, представляющий собой производное *бис*-мочевины ф-лы [$CH_2{=}CHSCH_2CH_2N(CH_3)CONHC_6H_4$—]$_2CH_2$. С применением последнего получают термореактивные нерастворимые СП, пригодные в качестве ионитов и для других указанных выше целей. С. Басс

9П159. Композиции, содержащие продукты конденсации амидов поликарбоновых кислот, полиэпоксиды и смолы из альдегидов и производных аммиака. Greenlee Sylvan O. Composition of polycarboxylic acid amides, polyepoxides and ammonia derivative-aldehyde condensates. [S. C. Johnson & Son, Inc.]. Пат. США 2893968, 7.07.59.—Для изготовления клеев, литых и формованных изделий, лаков и т. п. применяют композиции, содержащие продукт конденсации амида поликарбоновой к-ты (АПК), плавкие продукты конденсации альдегидов (ПКА) с органич. производными аммиака и органич. полиэпоксиды (ОПЭ). В качестве АПК используют продукт, получаемый путем нагревания в щел. среде амида 4,4-*бис*-(4-оксиарил)пентановой к-ты (в которой оксиарильный радикал является оксифенильной группой, не содержащей заместителей или содержащей только алкильные заместители с 1—5 атомами С) и органич. амина (напр. алифатич. моно- или полиамина, а также ароматич. амина) с α-моногалоидзамещенными одноосновными насыщ. алифатич. к-тами, содержащими до 8 атомов С (напр., с монохлоруксусной или монохлорпропионовой к-тами). Применяемые производные аммиака представляют собой мочевину, тиомочевину, меламин, *n*-толуолсульфонамид или их алкилзамещенные. В качестве ОПЭ используют: эпоксидные смолы, являющиеся полимерными полиатомными спиртами, содержащими ароматич. ядра, связанные через эфирный кислород, и имеющими на концах цепи оксирановые группы; полиэпоксидные полиэфиры тетрагидрофталевой к-ты и гликолей; алифатич. полиэпоксиды, содержащие кроме оксирановых групп только гидроксильные заместители; эпоксидированные эфиры ненасыщ. к-т натуральных масел (15—22 атома С), не содержащие реакционноспособных групп кроме гидроксильных и оксирановых. Р-цию между АПК, ПКА и ОПЭ ведут при 100—200° обычно без катализаторов. Патентуемые продукты неплавки и нерастворимы, обладают высокой химич. стойкостью и водостойкостью, устойчивы к старению, характеризуются высокими механич. свойствами и хорошей адгезией к металлам, стеклу, дереву и пластмассам. Пример. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой, обратным холодильником с ловушкой для воды, помещают смесь 1145 ч. 4,4-*бис*-(4-оксифенил)-пентановой к-ты и 585 ч. октиламина, нагревают 15 час. при 190—210°, затем добавляют еще 47 ч. октиламина и нагревание продолжают 12 час. при 190°. Материал низкого мол. веса удаляют под вакуумом при остаточном давл. 20 *мм* и нагревании реакционной смеси при 190°. Получают 1329 ч. продукта с т. размягч. 65°, аминным числом 2,2 и кислотным числом, равным 0. С. Басс

9П160. Способ производства ненасыщенных полиэфирных смол. Nussberger Jiří. Způsob výroby nenasycených polyesterových pryskyřic. Чехосл. пат. 88604, 15.02.59.—Ненасыщенные полиэфирные смолы, используемые в основном в электротехнике, получают путем этерификации олефиндикарбоновых к-т (напр., фумаровой к-ты) многоатомными спиртами в присутствии добавки фталевого ангидрида. Эти смолы, растворенные в способном к сополимеризаци мономере, очищают от продуктов карбонизации и непрореагировавших к-т фильтрованием через щел. адсорбент. Полимеризацию ведут в присутствии перекисных катализаторов на кипящей водяной бане, после чего смолу заливают в формы и заканчивают процесс через 2—3 часа при т-ре ~20° без ощутимого выделения тепла. Полученная пластмасса при испытании отличалась хорошими свойствами. Пример. В реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и вводом для N_2, помещают 620 *г* фумаровой к-ты, 153 *г* фталевого ангидрида, 550 *г* диэтиленгликоля и 102 *г* этиленгликоля (все реагенты хим. чистые). Смесь нагревают в течение 15—20 мин. до 200° в токе N_2 (2 *л/мин.*). Затем смесь охлаждают до 100—110°, добавляют 150 *г* свежеперегнанного ксилола и снова быстро нагревают до 200°. После 3 час. нагрева до 200° удаляют из смеси ксилол под вакуумом (остаточ. давл. 50 *мм* рт. ст.). Т-ра самопроизвольно повышается до 240°. Через 6 час. р-ция заканчивается, что проявляется в понижении т-ры. К реакционной смеси после охлаждения до 80° добавляют предназначенный для сополимеризации мономер, напр., стирол, в кол-ве 30—40% от веса реакционной смеси, содержащий 0,01% стабилизатора (напр., гидрохинона), и при 20° пропускают полученный раствор через щел. керамич. фильтр. Сополимеризацию производят по описанному выше способу. З. Смелый

9П161. Композиция из хлорированного этиленненасыщенного линейного полиэфира и смеси сополимеризуемых с ним мономеров. Marshall Henry P., Davies Richard E. Composition comprising chlorinated ethylenically unsaturated linear polyester and mixture of monomers copolymerizable therewith. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2880193, 31.03.59.—Огнестойкую светоустойчивую полиэфирную смолу получают путем полимеризации композиции, состоящей из хлорированного этиленненасыщенного линейного полиэфира (ПЭ), двухатомного спирта и хлорированной этиленненасыщенной дикарбоновой к-ты и смеси сополимеризуемых с ПЭ мономеров (МН), содержащей ароматич. углеводород [напр., стирол (I), 2-метилстирол, дивинилбензол, винилтолуол, винилнафталин или аценафталин] и низкомолекулярный этиленненасыщенный алифатич. сложный эфир (СЭ) [напр., диэтилфумарат (II)] при мол. содержании II или другого эфира ~25—75% (от веса МН) и общем содержании МН 30 (лучше 30—35) % от веса смеси ПЭ + МН; кол-во Cl в ПЭ должно соответствовать содержанию его в готовой смоле ⩾25 вес.%. На каждые 70 вес. ч. ПЭ приходится 20 вес. ч. I и 10 вес. ч. II. Напр., в приготовленную эквимолярную смесь малеинового и хлорендового ангидридов вводят эквимолекулярное кол-во пропиленгликоля и смесь нагревают до получения ПЭ с кислотным числом ~20. Затем смешивают 70 вес. ч. ПЭ, 20 I, 10 II и добавляют в качестве катализатора смесь 2 перекиси бензоила и 2 трикрезилфосфата. Полученную смесь нагревают в течение 16 час. при 55°, 0,5 часа при 70°, 0,5 часа при 90° и 1 час при 120°, приготавливают отливку и облучают ее УФ-светом лампы 275 *вт* в течение 215 час. (расстояние образца от лампы ~100 *мм*). Первоначальная светопроницаемость образца при длине волны 440 μ составляет 86,2%, а после облучения 64%. При изготовлении ПЭ с приме-

нением в качестве единственного сомономера 30 вес. ч. I светопроницаемость до облучения составляет 84,2% и после облучения 54%. Д. Брондз

9П162. **Водные растворы полиэфирных смол, приготовленных путем взаимодействия многоатомного спирта, частичного простого аллилового эфира пентаэритрита и ненасыщенной дикарбоновой кислоты.** Silver Raymond P. Aqueous solutions of polyester resins prepared by reaction of a polyhydric alcohol, a partial allyl ether of pentaerythriol, and an unsaturated dicarboxylic acid. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2884394, 28.04.59.—Композицию, пригодную в качестве связующего для стеклопластиков и для покрытий, получают из водн. р-ра термореактивного продукта этерификации ингредиентов, взятых в таких пропорциях, чтобы в продукте р-ции (ПР) на каждый кислотный Н приходилось 1—5 спиртовых ОН-групп. ПР имеет кислотное число < 150 и растворяется в воде до получения конц-ии твердых в-в ⩾ 50%. В качестве ингредиентов применяют: а) многоатомный спирт [(напр., пентаэритрит (I) и этиленгликоль (II)] с 2—6 ОН-группами в молекуле или смеси таких спиртов, не содержащих функциональных групп (кроме ОН-групп), а также кислорода (кроме кислорода в ОН-группе), при соотношении ОН : С в спирте 0,6—1; б) частичный простой аллиловый эфир I, полученный из ~1—20% от общего числа спиртовых ОН-групп и содержащий в среднем 2 аллиловые группы в молекуле; в) непредельное органич. соединение (напр., малеиновую к-ту и ее ангидрид или фумаровую к-ту). Напр. (в ч.), в реакционный сосуд, снабженный термометром, разбрызгивающей трубкой для CO_2, мешалкой и конденсатором пара, загружают 4,415 II, 21,56 простого диаллилового эфира I, 44,7 технич. I, 22,344 малеинового ангидрида, 2,348 борной к-ты и 18,6 воды. Соотношение ОН:Н в смеси составляет 2,65. Реакционный сосуд продувают CO_2, смесь нагревают при перемешивании до т-ры 170—190°. По истечении 3 часовой р-ции кислотное число ПР составляет 17,4. На этой стадии ПР разбавляют водой до содержания сухих в-в 75%, затем к 100 ч. 75%-ного р-ра добавляют 50 ч. 1,5%-ного водн. р-ра персульфата калия (III) (катализатор) и получают 50%-ный р-р ПР, содержащий 1% III. Время отверждения конечного р-ра, катализированного III, < 1 сек. (по сравнению с 15 сек. для композиции без катализатора). При приготовлении такого же 50%-ного р-ра, но с заменой диаллилового эфира I эквимолекулярным кол-вом II время отверждения в присутствии III составляет 21 сек. (по сравнению с 25 сек. в отсутствие III). Д. Брондз

9П163. **Твердый полимер растворимого полиэфира и гликольдиакрилата.** Parker John A. Curable water-miscible copolymer consisting of water-soluble polyester and glycol diacrylate. [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2884404, 28.04.59.—Предлагается способ получения в водн. среде прочного, прозрачного и устойчивого к различным р-рителям и воде сополимера 5—23 вес.% водорастворимого гликольдиакрилата (напр. диакрилата или диметакрилата, диэтилен- или дипропиленгликоля и т. п.) и 95—75 вес.% полиэфира при 93—177° в присутствии перекисного катализатора (0,5—3,0% от веса сополимера). Полиэфир получают при 130—200° в токе инертного газа из дикарбоновой к-ты (малеиновая, фумаровая, итаконовая, цитраконовая, хлормалеиновая к-ты и их ангидриды), полигликоля, содержащего по крайней мере 3 эфирных связи, в кол-ве 0,5—0,7 экв. на 1 экв. к-ты и многоатомного спирта (пентаэритрит, глицерин, сорбит) в кол-ве 0,5—0,7 экв. на 1 экв. к-ты. Кислотное число эфира 50—75. Напр. (в вес. ч.), при перемешивании нагревают до 150° 420 полиэтиленгликоля с мол. в. ~400 в токе CO_2, прибавляют 191,5 фумаровой к-ты и 68,1 пентаэритрита. Смесь выдерживают 5 час. при 160—170° и отделяют 50 дистиллата. Затем т-ру повышают до 180°, усиливают ток CO_2 и смесь нагревают при указанной т-ре до кислотного числа 70. Полиэфир охлаждают и разбавляют 30% дистил. воды. К 80 полиэфира (в расчете на сухое в-во) прибавляют 20 тетраметиленгликольдиметакрилата и 1 перекиси бензоила. Из продукта отливают пленки и выдерживают их при 127° в течение 2 час. Г. Коловертнов

9П164. **Способ дополнительного отверждения поверхности изделий из пластмасс на основе ненасыщенных полиэфирных смол.** Grüll Heinrich, Schicht Waldemar. Verfahren zum oberflächlichen Nachhärten von Gebilden auf Grundlage ungesättigter Polyesterharzmassen. [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1062928, 10.03.60.—Изделия с клейкой поверхностью из пластмасс на основе ненасыщ. полиэфирных смол, полимеризованных на воздухе, подвергают дополнительной обработке водой с т-рой ~70°, а при необходимости содержащей смачиватель, в результате чего поверхность теряет клейкость. Напр., полученный путем центробежного литья цилиндр из смеси ненасыщ. полиэфирной смолы и стирола разрезают в продольном направлении, расправляют в пластину, охлаждают и помещают на 20 мин. в водн. ванну с т-рой 70°, содержащую 0,2% сульфоната жирного спирта, и высушивают на воздухе, после чего пластина пригодна к дальнейшей обработке. М. Альбам

9П165. **Тиксотропная композиция, содержащая ненасыщенную алкидную смолу, стирол и SiO_2 в виде аэрогеля.** Hort Eugene V. Thixotropic resin composition comrising an unsaturated alkyd resin, styrene and silica aerogel. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2887461, 19.05.59.—Для изготовления литых изделий, слоистых пластиков, пленок, покрытий и т. п. предлагается композиция, образующая нерастекающийся гель и содержащая ненасыщ. полиэфирную смолу, получаемую р-цией пропиленгликоля (I), малеинового (II) и фталевого ангидридов (III), 20—75 вес.% стирола (IV) (в качестве р-рителя полиэфира), катализатор полимеризации и 1,5—16,5% (от общего веса) SiO_2 в виде аэрогеля, придающего композиции тиксотропный характер. Напр., смесь 50 мол.% II и 50 мол.% III с I, взятым в избытке 25%, подвергают р-ции до получения кислотного числа ~50; избыток I отгоняют и получают полиэфирную смолу. Затем смешивают (в вес. ч.) 10 SiO_2 (аэрогеля), 5 $Al(OH)_3$, 60 полученной полиэфирной смолы, 40 IV, 1 перекиси бензоила, 1 $(CH_3)_2NC_6H_5$ (10%-ный р-р в IV) и получают тиксотропный гель, отверждающийся за 2 часа при 220°. Ф. Псальти

9П166. **Получение связующего в виде эмульсии.** Liants émulsionnables et leur procédé de fabrication. [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1181141, 11.06.59.—Готовят водн. эмульсии р-ров полиэфиров (ПЭ) в ненасыщ. мономерах (содержащих 15—30% ненасыщ. мономера, чаще аллилфталата). ПЭ получают в две стадии. В первой стадии α-β-ненасыщ. дикарбоновые к-ты или их смеси с насыщ. дикарбоновыми к-тами обрабатывают стехиометрич. кол-вом гликоля низкого мол. веса; р-цию проводят до получения ПЭ при кислотном числе (КЧ) 70—100. Во второй стадии полученный ПЭ для придания ему гидрофильности обрабатывают полиалкиленгликолем, обычно полиэтиленгликолем (ПЭГ) с мол. в. 800—4000 (преимущественно 1000—1500). ПЭГ с мол. в. 1000 вводят в кол-ве 25% от веса ПЭ. ПЭГ с мол. в. 1500 водят в кол-ве 20%. Р-цию заканчивают при КЧ 20—40 (чаще 30—35). Обе стадии проводят при т-ре 182—195°. Полученный ПЭ нагревают до 90°, вводят в ненасыщ. мономер и затем готовят водн. эмульсию полученного р-ра. Пример (в вес. ч.). В сосуд с обогревом, снабженный мешалкой и устройством для удаления воды, вводят 445 диэтиленгликоля, 406 малеиновой к-ты, 104 $C_6H_4(CO)_2O$ и после вытеснения воздуха сухим N_2 нагревают смесь

2 часа при 150°, а затем т-ру поднимают до 190°. При КЧ, равном ~85, добавляют 160 полиэтиленгликоля с мол. в. 1500, что составляет 20% от веса получаемого ПЭ. Проводят этерификацию при т-ре 490° до КЧ 35. Смесь охлаждают до 150° и добавляют 0,205 гидрохинона, растворенного в 4,8 бутилфталата. При т-ре 80° к ПЭ приливают 321 аллилфталата. После охлаждения смеси получают вязкую жидкость, легко эмульгируемую в воде при перемешивании (на 10 смолы используют 190 воды). Полученная эмульсия может быть применена в качестве связующего для приготовления стеклопластиков (с использованием перекиси бензоила в качестве катализатора) в кол-ве 300 ч. эмульсии на 300 ч. стекловолокна. В. Толстогузов

9П167. **Способ полимеризации и сополимеризации полиэфирных смол.** Nussberger Jiří. Způsob polymerisace a kopolymerisace polyesterových pryskyřic. Чехосл. пат. 88238, 15.01.59.—Предложенный способ полимеризации и сополимеризации полиэфирных смол отличается тем, что в качестве катализатора используют перекисное соединение с экзотермич. точкой $< 50°$, в частности перекись метилстирилкетона. Описано также приготовление катализатора. Способ позволяет избежать перегрева изделий при полимеризации и сокращает длительность процесса. В изделиях наблюдается уменьшение остаточных напряжений и небольшая усадка. Пример. В охлаждаемый реактор с мешалкой помещают 220 *г* ацетона, 150 *г* бензальдегида и 120 *г* воды. При перемешивании смесь охлаждают до 10—15° и добавляют по частям 90 *г* 10%-ного р-ра KOH. Смесь перемешивают в течение 12 час. при т-ре $\leqslant 20°$, после чего выдерживают 48 час. Непрореагировавший ацетон отгоняют и в колбу добавляют 600 *г* 15%-ной HCl. Выделившийся в виде желто-бурого масла метилстирилкетон промывают раствором соды, затем водой и сушат безводн. Na_2SO_4. 100 *г* полученного метилстирилкетона смешивают при охлаждении (т-ра $\leqslant 30°$) с 150 *г* 30%-ной H_2O_2 и перемешивают в течение 6 час. Затем добавляют 50 *г* 50%-ной H_2SO_4 и снова перемешивают в течение 6 час., после чего отделяют масляный слой, промывают его 3 раза дистил. водой и обезвоживают. Полученный таким образом светло-желтый продукт — перекись метилстирилкетона — используют в качестве катализатора полимеризации полиэфирных смол. З. Смелый

9П168. **Способ получения N-алкоксиметилполиамидов.** Záhorovský Svatoslav. Způsob přípravy N-alkoxymethylpolyamidů. Чехосл. пат. 88253, 15.01.59.—N-алкоксиметилполиамиды получают действием формальдегида и алифатич. спирта на полиамид в присутствии фталевого ангидрида в качестве кислородсодержащего катализатора в кол-ве 0,5—8% от используемого полиамида. Предлагаемый метод более экономичен и дает менее деструктированные продукты с лучшими физ. и механич. свойствами, чем известный способ с использованием фосфорной к-ты. Пример (в вес. ч.). В лабораторный автоклав, снабженный лопастной мешалкой, помещают 1 поликапролактама, 0,79 параформальдегида, 1,27 метилового спирта и 0,04 фталевого ангидрида и смесь нагревают 15 мин. при 130 ± 1°. В полученном продукте ~44% амидного водорода замещено на метоксиметильные группы и соотношение η_{y}/c, характеризующие деструкцию, равно 1,207. Контрольный продукт, приготовленный в тех же условиях, но в присутствии 0,02 фосфорной к-ты, содержал 40% замещенного на метоксиметильные группы водорода, и для него $\eta\ /c$ равно 1,03. З. Смелый

9П169. **Производство смол.** Procédé de fabrication de resines. [Union Chimique Belge Soc. An.]. Бельг. пат. 544216, 25.09.59.—Синтетич. смолы получают р-цией по крайней мере одного диизоцианата общей ф-лы OCN-RNCO, где R — 2-валентный алифатич. или ароматич. радикал, в кол-ве 1 моля с 0,1—5 молями фурфурилового спирта. Продукт применим для получения клеев и лаков, изготовления стойких поропластов с высокой т-рой плавления, а также тепло-, звуко- и электроизолирующих материалов. Напр., в колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 0,4 моля метилен-*бис*-(4-фенилизолианата) и 1 моль фурфурилового спирта. После нескольких минут т-ра поднимается до 85°. При понижении т-ры смесь подогревают и доводят т-ру за 2 часа до 200°. Затем под вакуумом (остаточное давл. 60 *мм* рт. ст.) смесь продолжают нагревать и за 10—15 мин. отгоняют 12 *г* летучих продуктов. Образуется 180 *г* желто-коричневой смолы с т. пл. 60—66°. Растворением 50 *г* смолы в 50 *г* ацетона получают лак, прилипающий к полированным металлич. поверхностям. При испытании на коррозию при 48-часовом контакте и 20° не обнаружено заметных разрушений в р-рах, содержащих до 40% NaOH, до 25% H_2SO_4, до 20% HCl и до 15% HNO_3. Ю. Васильев

9П170. **Сополимер эпоксидной, полиамидной и полисульфидной смол.** Hart Donald P. Interpolymer of epoxy resin, polyamide resin and polysulfide resin. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2919255, 29.12.59.—Патентуется тройная термореактивная композиция, содержащая а) эпоксидную смолу — продукт р-ции эпихлоргидрина с соединением общей ф-лы (I), где R — алкилиденовый радикал с 2—4 атомами C, б) жидкую полиамидную смолу (мол. в. 3000—10 000) — продукт р-ции этиленполиамина и дикарбоновых к-т, имеющих ~36 атомов C (получают димеризацией к-т высыхающих масел) и в) жидкий органич. полисульфид — продукт р-ции *бис*-(2-хлорэтил)-формаля с полисульфидами щел. металлов. Указанные компоненты

$$\left[\begin{matrix} CH_2{=}CHCH_2 \\ HO{-}C_6H_3{-} \end{matrix}\right]_2 R \qquad I$$

входят в композицию в соотношениях (в вес. ч.): (а) 5, (б) 1—10, (в) 0,2—6. Композиция отверждается при нагревании и в отвержденном состоянии характеризуется высокими эластичностью, прочностью, теплостойкостью, инертностью к большинству хим. агентов, высокой адгезией к металлам, дереву и т. д., при этом композиция не имеет запаха и вкуса, благодаря чему может применяться в качестве связующего при изготовлении контейнеров для пищевых продуктов и р-рителей, в авиационной пром-сти, судостроении и пр. Пример. 1,995 *кг* NaOH растворяют в 12,6 *кг* воды, к р-ру добавляют 5,75 *кг* 2,2-*бис*-(4-оксифенил)диметилметана (II), 25 *г* $Na_2S_2O_4$ и аллилхлорид в кол-ве ~2 молей на моль II. Смесь, нагревающуюся в результате экзотермич. р-ции, охлаждают до ~38°, подкисляют фосфорной к-той и водн. слой декантируют. Продукт р-ции [2,2-*бис*-(аллилоксифенил)диметилметан] в кол-ве 49 *кг* смешивают с 9,52 *кг* ксилола и сушат, отгоняя азеотропную смесь, затем нейтрализуют содой и нагревают 7 час. при 180°; образуется 2,2-*бис*-(4-окси-3-аллилфенил)диметилметан. 6,6 *кг* последнего смешивают с 13,15 *кг* эпихлоргидрина, добавляют 638 *г* воды и 296 *г* NaOH; смесь нагревают до 75°, а затем т-ра повышается за счет тепла р-ции до ~95—99°. Воду и щелочь добавляют трижды, смесь нагревают при т-ре кипения 1 час, продукт р-ции очищают обычным путем. Полученная смола имеет эпоксидный эквивалент ~300. 5 вес. ч. смолы смешивают с 3 вес. ч. полиамида (продукт р-ции димера линолевой к-ты и этилендиамина с мол. в. 3000—10 000) и 1 вес. ч. полисульфида [продукт р-ции *бис*-(2-хлорэтилформаля и полисульфида натрия с мол. в. ~4000 и вязкостью ~1000 *спуаз*]. Композиция перед отверждением имеет вязкость 25 000 *спуаз* (для снижения вязкости можно

добавить ~10% окиси стирола), срок жизни при т-ре ~20° 2 часа, при 60° 20 мин., при 180° 1—12 сек.
Е. Бляхман

9П171. **Способ изготовления слоистых пластмасс.** Seiter Fritz, Rosenkranz Hans-Georg. Způsob výroby vrstvených lisovaných hmot. Чехосл. пат. 88219, 15.01.59.—При произ-ве слоистых пластмасс для пропитки слоев, являющихся носителями в пластиках, используют продукты конденсации альдегидов с не содержащими или содержащими малые кол-ва крезола фракциями сырых фенолов, кипящими выше 203°, или с повторно перегнанной фракцией буроугольной смолы (кипящей в пределах 225—250°). Использование этих смол позволяет получать высококачественные слоистые пластики без применения дефицитных крезольных фракций. Пример (в вес. ч.). 65 продукта, полученного из фракций средненемецкого буроугольного дегтя, кипящих в пределах 205—225° (и содержащих малые кол-ва крезолов, ксиленолы, а также одно- или многоатомные алкилзамещенные фенолы, частично превращенные в кислые эфиры), 52 формальдегида (36%-ного) и 2,6 NH_4OH (25%-ного) перемешивают в сосуде с обратным холодильником в течение 30 мин. при т-ре 60° и кипятят 45 мин. Затем производят вакуумную перегонку, пока т-ра не достигнет 125—135° и образец смолы, охлажденный в воде, не станет ломким. Для уточнения конца р-ции используют определения точки плавления и коэф. преломления. Готовую смолу быстро выливают на охлаждаемые противни. Для изготовления слоистых пластиков смолу растворяют в CH_3OH или C_2H_5OH в кол-ве, соответствующем содержанию 60% сухих в-в в р-ре. Можно также после окончания отгонки сразу растворять расплавленную смолу в спирте.
З. Смелый

9П172. **Изготовление многослойного пластического материала.** Matériau plastique stratifié et procédé de fabrication d'un tel matériau. [Tanins Rey (Soc. An.)]. Франц. пат. 1174541, 12.03.59.—Патентуется способ изготовления многослойного пластич. материала из одного или нескольких несущих слоев синтетич. смолы с большей или меньшей твердостью, напр. меламиновой или фенольной, а также из другого материала и наружного слоя, представляющего собой сетку с выступами, имеющими округлые или острые вершины, одинаковую или различную высоту и соответственно больший или меньший коэф. трения. Соединяемые слои, напр. нижний бумажный слой и последующие слои синтетич. материала, помещают между плитами пресса; между верхним слоем и плитой вкладывают металлич. пластину или полотно, отформованные с поверхности в виде сетки, отвечающей выступам обрабатываемой поверхности. Процесс нагревают и материал подвергают давлению в течение времени, требуемого для отверждения смолы, препятствуя выдавливанию материала по краям плит. Приведены пояснительные рисунки и разрезы изделия.
Ю. Васильев

9П173. **Способ получения угольной копировальной бумаги с выравнивающим слоем из полиэтилена на обратной стороне.** Rex Otto. Verfahren zur Herstellung von Kohlenpapier mit rückseitiger Ausgleichsschicht aus Polyäthylen. [Fa. Günther Wagner.]. Пат. ФРГ 1010369, 13.08.59.—Для получения выравнивающего слоя, препятствующего скатыванию угольной бумаги, на обратную сторону бумаги наносят полиэтилен в виде неводн. дисперсии, напр. в виде дисперсий в алифатич., циклич. или хлорированных углеводородах. Напр., на сырую угольную бумагу наносят 30%-ную дисперсию полиэтилена в трихлорэтилене, бумагу пропускают через горячие валки для испарения р-рителя, облучают ИК-лучами для сплавления слоя полиэтилена, после чего медленно охлаждают. Средняя усадка во всех направлениях составляет ~8%; для устранения склонности бумаги к скатыванию достаточно нанести относительно тонкий слой полиэтилена.
М. Альбам

9П174. **Композиции на основе фенольных смол, содержащие внутрикомплексное соединение металла, и изделия из пропитанного ими стекловолокна.** Naps Marguerite. Phenolic resin compositions containing a metal chelate and glass fiberi impregnated therewith. [Shell Development Co.]. Пат. США 2876208, 3.03.59.—Продукты конденсации фенола и альдегида в результате длительного действия высоких т-р (205—315°) теряют присущую им высокую прочность. Введение небольшого кол-ва (0,1—20 вес.%, лучше 0,1—5 вес.%) внутрикомплексного соединения металла (ВСМ) и последующее отверждение позволяют получить материал с повышенной стойкостью к термич. деструкции. ВСМ рекомендуется вводить в указанные продукты конденсации на стадии А. Металл в ВМ должен иметь ионную валентность 2—6 и координационное число 4—6 (напр., Cu, Cr, трехвалентное F, двухвалентные Co, Ni или Mn). Неметаллич. часть ВСМ обычно органическая и содержит ⩾ 2 функциональных групп, в состав которых входят электронодонорные атомы (N, O и/или S). В состав композиции могут входить также и другие ингредиенты, напр., наполнители и другие смолы (глицидные полиэфиры). Указанные композиции применяют для пропитки изделий из стекловолокна или стеклоткани. Пример. Смесь 67 ч. продуктов конденсации фенола с альдегидом в стадии А и 33 ч. глицидного полиэфира [полученного взаимодействием 1 моля 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана и 1,57 моля эпихлоргидрина с 1,88 моля NaOH] вводят при 80—88° и перемешивании в ВСМ, постепенно повышая т-ру до 99°, затем прибавляют при перемешивании 100 ч. порошка Al, 6 ч. порошка дициандиамида и 0,25—2 ч. ВСМ, напр., Cu-ацетилацетона. Смесь нагревают ~10 мин. и наносят на очищенные нагретые пластинки из Al. Соединяют 2 пластинки и сушат 30 мин. при 166°, после чего испытывают клеевой шов на разрыв. У образца, содержащего 0,25% ВСМ, сопротивление разрыву составляло 96,6 *кГ/см*² до старения и 46,9 *кГ/см*² после старения (200 час. при 260°). У аналогичных композиций, не содержащих ВСМ, сопротивление разрыву после старения в тех же условиях понижалось до нуля.
Э. Тукачинская

9П175. **Получение слоистых пластиков на основе стекловолокна.** Bashford Victor Gwynne, Kemp Stanley Gordon. Improvements relating to the production of glass fibre laminates. [Hardman & Holden Ltd.]. Англ. пат. 823092, 4.11.59.—Для получения слоистых пластиков стеклонаполнитель (мат или ткань) для лучшего связывания с полиэфирной смолой предлагается предварительно обрабатывать р-ром соединения Al типа $AlXY_2$ или AX_2Y, где X — Cl, Br или алкоксигруппа, Y — радикал с одной или более двойными связями. Стеклопластик с обработанным таким образом наполнителем негорюч, нетоксичен, просвечивает и обладает повышенной прочностью в мокром состоянии (в некоторых случаях и в сухом). Пример. Готовят р-ры 19,6 *г* малеинового ангидрида в 250 *мл* толуола и 18,05 *г* монохлордиизопропокси-Al, образующегося при добавлении 2 молей р-ра изопропокси-Al к 1 молю р-ра $AlCl_3$ с удалением р-рителя и перегонкой остатка под вакуумом. Р-р ангидрида нагревают до 80° и при перемешивании быстро приливают к нему второй р-р; при этом выделяется твердый осадок. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа, после чего р-ритель отгоняют. Для облегчения удаления следов р-рителя конец перегонки проводят под вакуумом. Полученный Al-монохлорид-(моноизопропил)малеат (I) представляет собой рыхлый осадок оранжевого цвета. Для обработки стеклонаполнителя применяют 1%-ный р-р I в $(CH_3)_2CHOH$.
Е. В.

9П176. **Термопластичные слоистые материалы из металла и полимерной пленки.** Lundsager Christian Bent. Thermoplastic film-metal-laminated structure and process. [E. I. du Pont de Nemours and Co.].

Пат. США 2861022, 18.11.58.—Слоистый материал получают креплением кристаллич. ориентированной пленки из термопластичного полимера к металлич. фольге. Напр., пленку полиэтилентерефталата толщиной 0,18 *мм* вытягивают при 80—90° до увеличения ее длины в 3 раза, а затем при 95—110° в перпендикулярном направлении до увеличения ее ширины также в 3 раза, после чего пленку подвергают термообработке при 200°. Обработанную пленку контактируют с Al-фольгой, нагретой выше т-ры плавления пленки (напр., до 300°); при этом поверхность пленки оплавляется и пленка крепится к фольге. Затем дублированный лист подается в зазор между двумя холодными валками, где происходит быстрое охлаждение и предупреждается плавление полимерной пленки по всей ее толще. В готовом изделии пленка полимера сохраняет свою ориентированную кристаллич. структуру, и лишь слой, прилегающий к металлу, имеет аморфное строение и играет роль клеевого шва. Прочность адгезии полимера к металлу в готовом изделии > 2000 *г*. Э. Тукачинская

9П177. Изготовление трехслойного материала из пластической композиции. Composition plastique nouvelle et son procédé de fabrication. [Dante Vendramini]. Франц. пат. 1183437, 7.07.59.—Для изготовления различных изделий, в частности литейных моделей, прочных и устойчивых против влаги, наносят на формующую поверхность первый слой из однородной смеси полиэфирной термореактивной смолы с добавлением катализатора и древесной муки в отношении 2 : 1 и по его отверждении второй слой из той же смолы и древесной муки в отношении 1 : 1 с добавлением 10% от общего веса металлич. или минер. волокна. После отверждения второй слой покрывают смесью полиэфирной смолы и древесных, металлич. или пластмассовых стружек (в отношении 1 : 10). Третий слой после отверждения смолы приобретает ячеистую структуру. Приведены разрезы покрытий. Ю. Васильев

9П178. Способ непрерывного производства двух- и многоцветных пластмасс, в частности искусственной кожи, покрытий для столов и полов и пленок. Kratochvíl Antonín, Simšalíková Marie. Způsob kontinuální dvou- nebo vícebarevných plastických hmot, zvláště plastických kuzí, stolních s podlahových krytin a folií. Чехосл. пат. 89226, 15.03.59.—Для получения многоцветных пластмасс используют пасты, представляющие собой суспензию пластика, напр., поливинилхлорида (ПВХ), в мягчителе с добавкой соответствующего пигмента или без него. Пасты наносят (без использования р-рителей) на поверхность изделия один раз или многократно. Для каждого последующего слоя применяют суспензию полимера со все более низким мол. весом, благодаря чему последующие слои желатинируются при все более низкой т-ре. Способ позволяет расширить ассортимент изделий и улучшить их внешний вид и механич. свойства. Пример. Пленку из пластика, нанесенную на бумажную или тканевую основу с тисненым рисунком на правой стороне, покрывают на машине суспензией ПВХ в мягчителе или в смеси мягчителей с вязкостью до < 60 *спуаз*. В суспензии пигменты содержатся в кол-ве 10—15% от веса смолы. Мягчитель используется в кол-ве 65% от веса ПВХ. Нанесенный слой, окраска которого отличается от окраски пленки из пластика, отверждают при 160—170°, после чего поверхность изделия обрабатывают гладким валком или валком с рельефным узором на поверхности. З. Смелый

9П179. Многослойные покрытия. Dioly René. Revêtement composité. [Pneumatiques & Caoutchouc Manufacturé Kleber-Colombes]. Франц. пат. 1186190, 17.08.59.—Патентуется материал для покрытия полов и стен, который содержит несущий слой из ткани, из стеклянных или растительных волокон, промежуточный слой, имеющий ячеистую структуру (напр., поливинилхлорид с добавкой вспенивающего агента), и наружный слой из термопластичного материала. Напр., плотную льняную ткань, разматываемую с рулона, покрывают непрерывным путем слоем пастообразной композиции (в вес. ч.) 55 поливинилхлорида, 44 пластификатора, 1 стабилизатора, 2 TiO_2, 0,1 сажи и 5 вспенивающего агента. Ткань пропускают под разравнивающим скребком и далее в нагретую камеру, где вспенивающий агент разлагается, и полученный пористый материал отверждают при 185°. По выходе из камеры и охлаждении материал проходит между двумя каландрующими цилиндрами и сматывается в рулон. Для нанесения 3-го наружного слоя материал пропускают под наносящим приспособлением вторично. 3-ий слой изготовляют из композиции (в вес. ч.) 66 поливинилхлорида, 33 пластификаторов и 1 стабилизатора. Приведены поясняющие схемы. Ю. Васильев

9П180. Упаковочный материал. Gruhn Kurt. Verpackungsmaterial. [Jacques Schindler & Co.]. Швейц. пат. 339118, 31.07.59.—Патентуемый упаковочный материал отличается тем, что бумажная основа хотя бы с одной стороны покрыта паро- и жиронепроницаемым слоем (весом 25—30 *г/м²*) из содержащего пигменты (металлич. порошки и TiO_2) термопластичного материала (поливинилхлорида или поливинилиденхлорида), который в свою очередь покрыт слоем (весом 15—30 *г/м²*) из гидрохлорида каучука и синтетическ. смолы, поверх которого находится лицевой (покрывной) слой (весом 8—15 *г/м²*) из термопластика с большей твердостью, чем нижние слои (напр. из поливинилхлорида или поливинилиденхлорида). Материал применяют для упаковки светочувствительных товаров, напр., пищевых продуктов. Для получения материала бумагу гидрофилизируют путем пропитки водн. р-ром Na-соли алкилнафталинсульфокислоты и NH_4-соли полиакриловой к-ты, сушат, после чего подлежащей покрытию стороной пропускают по верхней части периметра наносного валика (вращающегося против направления движения бумаги), нижняя часть которого погружена в ванну, заполненную содержащей пигменты водн. дисперсией пластика, напр., смесью (в вес. ч.) 55%-ной водн. дисперсии поливинилхлорида 50, TiO_2 20, тонкошлифованной Al-бронзы 25, сажи в форме пасты 3 и указанного выше пропиточного р-ра 2. Покрытая дисперсией бумага, обогнув направляющий валик, проходит под наклоном $\leqslant 30°$ над отсасывающим устройством, а затем подвергается термообработке, обеспечивающей пленкообразование. Наносимую водн. дисперсию непрерывно и в избытке подают из питающего сборника, снабженного вибратором (для предотвращения оседания пигмента) в указанную выше ванну, а избыток дисперсии обратно стекает в сборник. Нанесение других слоев осуществляют, последовательно пропуская материал через аналогичные устройства. М. Альбам

9П181. Способ получения пеноматериалов. Müller Erwin, Bayer Otto, Braun Günther. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1052680, 3.09.59.—Ароматич. полиоксисоединения, содержащие по крайней мере одну группу $-CHR'ArN[(CH_2CHRO)_nH]_2$ (где Ar — ароматич., также и замещен. радикал, R — атом H или CH_3, R′ — арил или алкил, $n = 1$—10), обрабатывают полиизоцианатами и водой и получают твердые пеноматериалы с высокими термостойкостью и ударной вязкостью, равномерной пористостью и устойчивостью к гидролизу. Напр., к смеси 50 *г* продукта конденсации 538 *г* N-(тетраоксэтил)-анилина, 72 *г* параформальдегида и 8 *г* *п*-толуолсульфокислоты с OH-числом 370 и 50 *г* полиэфира, полученного из 1 моля адипиновой к-ты, 2 молей фталевого ангидрида, 1 моля олеиновой к-ты и 5 молей триметилолпропана, с OH-числом 380 и кислотным числом 0,75, добавляют 1 г ди-(N,N-диэтиламиноэтил)-адипината и 5 *г* 54%-ного

водн. р-ра Na-соли сульфированного касторового масла, затем смесь тщательно перемешивают с 110 *г* толуилендиизоцианата, после чего ею заполняют формы. Получают мелкопористый, не дающий усадки пеноматериал, характеризующийся объемным весом 39 *кг/м³*, прочностью на сжатие 1,93 *кг/см²*, термостойкостью 140° и водопоглощением 2 об.%. М. Альбам

9П182. **Получение карбодиимидов.** Campbell Tod W., Verbane John J. Production of carbodimides. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2853473, 23.09.58.—Органич. карбодиимиды получают при обработке органич. изоцианата каталитич. кол-вом фосфолина или фосфолидина. Могут также применяться полиизоцианаты, причем получают линейные или сшитые полимеры, что зависит от природы полиизоцианата. 100 ч. *n*-метоксифенилизоцианата растворяют в 85 ч. ксилола, прибавляют 0,06 ч. 1-этил-3-метил-3-фосфолин-3-окси (I), кипятят 4 часа и получают 100% *бис*-(*n*-метоксифенил)-карбодиимида, т. кип. 193—194°, т. пл. 52—53°. При применении органич. диизоцианатов получают линейные полимеры, содержащие повторяющиеся карбодиимидные связи. Напр., 12 ч. 2,4-толуолдиизоцианата и следы I прибавляют к 44 ч. сухого ксилола, при этом выделяется CO_2; образующийся полимер промывают ацетоном и сушат при 110°. Полиуретаны с концевыми изоцианатными группами обрабатывают так же и получают линейные полимерные карбодиимиды. При конденсации органич. триизоцианатов или полимеров, содержащих 3 или более изоцианатных групп в 1 моле, получают высокомолекулярные сшитые полимеры. Поликарбодиимиды применяют, в частности, для получения фасонных изделий из пенопластов. 275 ч. полиэфира тетраметиленгликоля с мол. в. 2730 смешивают с 57 ч. 2,4,6-триизоцианаттолуола и нагревают в течение 1 часа при 90°; полученный полимер с 4 изоцианатными группами в 1 моле охлаждают до 50°, прибавляют 3,0 ч. I, смесь выливают в форму, нагревают 2 часа при 100° и получают пенопласт. И. Берлин

9П183. **Способ получения пенопластов, содержащих пластификаторы, из полимеров и сополимеров винилхлорида.** Fuchs Otto. Verfahren zur Herstellung von weichmacherhaltigen Schaumstoffen aus Polymerisaten und Mischpolymerisaten des Vinylchlorids. [Dynamit-A.-G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 1065169, 3.09.60.—Пластификаторы (ПЛ) сначала насыщают газами под давлением, после чего насыщенный газами ПЛ под давлением газа обрабатывают в смеси с полимером с образованием пасты, которую после снятия давления известными способами желатинируют при нагревании. Получают пенопласты, содержащие ПЛ. Напр., патентуемым способом можно получать пенопласты из поливинилхлорида с малым содержанием ПЛ. М. Альбам

9П184. **Получение композиций для изготовления поропластов.** Procédée et préparation de compositions aptes à produire des corps cellulaires. [Robert Meyer]. Франц. пат. 1186572, 27.08.59.—Для получения пористых материалов готовят жидкий аминопласт (продукт частичной конденсации), растворимый в воде с образованием р-ра с вязкостью 1000—6000 *спуаз*, содержащего 5—90% смолы, из мочевины, меламина, гуанидина или одного из его производных и формальдегида, фурфурола, ацетальдегида, уротропина и т. п. Полученную смолу смешивают в кол-ве 70—95% с перекисью Ca, Ba, Mn, Zn, Na, Pb или Mg 3—20%, поверхностно активными в-вами (стеарат, олеинат, пальминат Na и др.) 1—5%, пластификатором (винильные полимеры, целлюлоза, трикрезилфосфат, многоатомные спирты) до 10% и добавляют катализатор (минеральные к-ты) или отвердитель (напр., NH_4Cl). Смолу отливают в формы при т-рах 30—300°. Пример. К смеси 0,5 моля мочевины, 0,25 моля меламина и 0,25 моля карбоната гуанидина добавляют 2 моля CH_2O (30%), затем смесь нейтрализуют фосфорной к-той и слегка нагревают. Добавляют к смоле 2% продукта конденсации полиэтиленгликоля и олеиновой к-ты, 8% перекиси магния и смесь заливают в форму, нагревая выше 100°. Получают поропласты большей или меньшей плотности в зависимости от т-ры сушки. Добавление казеина к начальной смеси уменьшает хрупкость продукта. В. Толстогузов

9П185. **Улучшение смачиваемости пористых изделий из органических материалов.** Landler Yvan, Lebel Pierre. Procédé pour rendre hydrophile des objets cellulaires en matières organiques. [Polyplastic]. Франц. пат. 1176772, 15.04.59.—Губки и другие пористые изделия из органич. материалов для улучшения смачиваемости покрывают: 1) слоем гидрофильного в-ва, нерастворимого в воде и наносимого с помощью р-рителя, 2) в-вом, растворимым в воде, которое наносят на губку в водн. р-ре и последующей обработкой переводят в нерастворимое состояние, или 3) негидрофильным в-вом, которое превращают в гидрофильное обработкой после его нанесения. Для нанесения применяют полимеры или мономеры, прививаемые к материалу изделия. Процесс проводят: а) пропитывая изделие р-ром полимеризуемого мономера и катализатора, б) пропитывая изделие р-ром катализатора и, по испарении р-рителя, паром или жидкостью, содержащими полимеризуемый мономер, в) озонируя материал в контакте с прививаемым мономером (по методу, описанному в франц. пат. 731050, 2.02.57). Напр., губку из пластифицированного поливинилхлорида с сообщающимися порами погружают в 5%-ную эмульсию поливинилацетата, по испарении воды помещают в водн. р-р Na_2CO_3 и нагревают 10 мин. до 80°. После промывки и высушивания смачиваемость губки увеличивается Ю. Васильев

9П186. **Установка для формования из пластмасс полых предметов.** Хасэгава Яэсаку. Японск. пат. 10189, 6.12.57.—Для формования из пластмасс полых предметов, имеющих шаровидную форму, применена установка, состоящая из двух вращающихся разъемных пустотелых полушарий, куда по оси вращения через воронку заливают пластич. материал, который при вращении покрывает внутреннюю поверхность формы равномерным слоем; после выдержки, необходимой для отверждения пластич. материала, получают готовые изделия. Ю. Жмакин

9П187. **Способ непрерывной сварки термопластической пленки.** Ulrych Václav, Boček Otakar. Způsob plynulého svařování termoplastických fólií. Чехосл. пат. 91946, 15.09.59.—Указанный способ сварки с применением сварочного ролика, который прижимается к упругой ленте, проходящей через блок, отличается тем, что сварочный ролик изнутри обогревается жидкостью, нагнетаемой в него насосом из спец. бака, где ее т-ра поддерживается термостатически. Приведены схемы сечения ролика и разрез питающего устройства и бака. Ф. Нарина

9П188. **Способ запаивания упаковки из полиэтилена после ее заполнения.** Procédé pour souder un emballage en polyéthylène après remplissage. [Lucien-Yves Kerhoas]. Франц. пат. 1190508, 13.10.59.—Трубка из полиэтилена, наполненная каким-либо продуктом, делится на мешочки поперечным запаиванием, производимым на равных или неравных участках. Запаивание производится при механич. распластывании трубки под действием ИК-лучей. Стенки мешочка, спаянные одна с другой, подвергаются еще некоторое время сдавливанию, так что охлаждение зоны спайки производится под давлением. Машина для произ-ва этих мешочков имеет минимально два мундштука, расположенных один над другим, из которых по крайней мере один подвижен. Эти мундштуки располагаются на сжимающей поверхности металлич. ленты, термич. стойкой и имеющей высокое тепловое сопротивление.

Управление подвижным мундштуком является автоматич. и синхронным с движением наполненной трубки.
В. Тостогузов

9П189. Самозакрывающаяся упаковка из пластического материала. Emballage auto-fermant en matière plastique et son mode d'emploi. [Soc. Sacic Pirelli Soc. An.]. Бельг. пат. 553435, 15.01.60.—Патентуется конструкция упаковки из тонкого листового пластич. материала для сыпучих, жидких и газообразных в-в, позволяющая производить частичный отбор продукта без повреждения упаковки. Заклеенный или заваренный со всех сторон пакет, напр., прямоугольной формы, имеет в одном углу отросток, вывернутый внутрь пакета. Стенки отростка сжимаются давлением заключенного в пакете в-ва и обеспечивают плотность упаковки. Для наполнения и опоражнивания пакета в отросток вводят трубку надлежащего диаметра, поворачивая во втором случае пакет отростком вниз и, при необходимости, надавливая на его стенки. Гранулированные продукты извлекают через трубку щипцами или другим подобным инструментом. Для дополнительного уплотнения в наружное отверстие отростка можно вставлять пробку. Приведены схематич. рисунки.
Ю. Васильев

9П190. Способ изготовления армированных проволокой труб с закрытым концом из пластиков. Flodin R. G. Sätt att framställa trådarmerade plaströr med ändskarv och/eller ändförslutning. [Försvarets Forskningsanstalt]. Швед. пат. 166012, 23.02.60.—Металлический стержень соответствующего диаметра обматывают несколькими рядами стальной проволоки, укладываемой в отношении оси стержня под заданным углом. Плетение проволоки пропитывают пластиком. После обмотки стержня, последний удаляют, а освобожденную от стержня заготовку подвергают воздействию тепла и прессованию. Затем заготовку шлифуют и полируют. Один конец трубы, в зависимости от ее назначения, выполняют в разных формах. Армирование указанным способом дает возможность создавать трубы с более тонкими стенками, обладающими большей прочностью по сравнению с такими же изделиями без армирования их проволокой. Армированные трубы более экономичны.
Л. Антонов

9П191. Производство трубчатых изделий с волокнистым профилем. Procédé pour la fabrication d'éléments tubulaires à parois ondulées. [Bodin, Girin & Cie (Tissus industriels)]. Франц. пат. 1199110, 11.12.59.—Описан принцип изготовления эластичных трубок из термореактивного синтетич. материала, используемых в качестве протеза кровеносных сосудов (аорты) и имеющих волокнистую или спиралеобразную поверхность. По одному варианту внутрь гладкой трубки из термореактивного материала помещают одно- или многоходовую спиральную пружину в растянутом состоянии с несоприкасающимися витками. С наружной стороны трубку спирально обматывают нитью из волокна, дающего при нагревании усадку ~30% (напр., из ровиля), помещают в камеру, нагретую до 65°, и постепенно повышают т-ру до 160°. Через 0,5 часа пружину освобождают и оставляют трубку в камере еще на 20 мин., после чего ее охлаждают и удаляют пружину. Трубка, имеющая волнистую спиральную поверхность, приобретает высокое сопротивление раздавливанию и хорошую гибкость. Наружная нить может быть заменена другой пружиной, подобной внутренней, а обрабатываемая трубка должна обладать термич. усадкой. По другому варианту гладкостенную трубку из синтетич. материала нагревают внутри другой, металлич. трубки, имеющей волнистую или спиральную поверхность, передающую свою форму изделию.
Ю. Васильев

9П192. Производство прядильных кружек. Танэ Ситиро [Мацумото дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 4133, 24.06.57.—Из кусочков ткани или бумаги пропитанной фенольной смолой, формуют внутреннюю оболочку кружки и прессуют ее (под давл. 500 *кг/см*) без нагревания в форме, имеющей винтообразные пазы (форма сжимается кольцом). В образовавшиеся пазы прокладывают стальную проволоку, кружку снова обматывают бумагой или тканью, пропитанной фенольной смолой, и помещают в форму, где прессуют при нагревании.
Г. Мельников

9П193. Фильтровальные свечи из пластмассы, устойчивые к вибрациям. Stempel Günter, Boge Herbert. Erschütterbare Filterkerze aus Kunststoff. [Deutsche Edelstahlwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1052952, 3.09.59.—Пористую, при необходимости усиленную бандажом, фильтровальную свечу, полученную спеканием порошкообразной пластмассы, у закрепляемого конца покрывают эластичной пластмассой, что повышает прочность свечи при поперечных вибрациях.
М. Альбам

9П194. Металлизация политетрафторэтилена. Deakin Stanley Thomas. Improvements relating to the coating of polytetrafluoroethylene. [The Edison Swan Electric Co. Ltd]. Австрал. пат. 214349, 3.01.57.—Способ получения металлич. покрытий на изделиях из политетрафторэтилена (I), обеспечивающий хорошую прочность сцепления слоя металла с I, состоит из следующих операций: 1) получение заготовок в виде листов, блоков и др. холодным прессованием порошка I, 2) металлизация заготовки, 3) опрессовка металлизированной заготовки, обеспечивающая получение изделия с конфигурацией и размерами, близкими по форме и размерам конечному изделию, 4) спекание изделий из I.
М. Баркова

9П195. Металлизация пластических и целлюлозных природных и синтетических материалов с применением промежуточного слоя из сульфида металла. Procédé de métallisation des matières plastiques et des celluloses naturelles ou synthétiques par le dépôt préalable d'une couche adhérente d'un sulfure métallique, et objets métallisés par ce procédé. [Armand Heitz]. Франц. пат. 1200222, 18.12.59.—Пластические и целлюлозные материалы, синтетич. и природные, напр., найлоновое волокно, целлофан, цветы, листья деревьев и др., металлизируют, предварительно покрывая предмет в два или несколько приемов проводящим слоем сульфида металла. На обрабатываемую поверхность наносят р-р в органич. р-рителе соли Sn и действуют на нее $HgCl_2$ с последующей обработкой H_2S, причем получают прочный проводящий слой. Напр., для никелирования ложку из ацетилцеллюлозы погружают на 5 мин. в ванну, содержащую 30 *г* $SnCl_2$, 100 *мл* абс. спирта и 50 *мл* ацетона. Ложку вынимают из ванны, нагревают 5 мин. в сушильной камере до 50° для испарения р-рителей и погружают на 1 мин. при легком перемешивании в р-р 10 *г* $HgCl_2$, 100 *мл* абс. спирта и 50 *мл* ацетона. При этом $HgCl_2$ восстанавливается до нерастворимой Hg_2Cl_2, образующей прочно соединенное с поверхностью покрытие. По высушивании ложку помещают на 5 мин. в колокол, наполненный H_2S, где образуется ровный, тонкий черный слой сульфида. Никелируют обычным образом при силе тока 0,5 *а/дм*².
Ю. Васильев

9П196. Резинка для стирания из винильной смолы. Нота Цугисэки. Японск. пат. 85.17.01.59.—К винильной смоле добавляют 80—160 вес.% пластификатора (ПЛ), смесь хорошо перемешивают и подогревают при 45—65° в течение определенного времени, достаточного для того, чтобы по возможности полнее удалить из нее воздух. Смесь загружают в форму, прессуют при помощи горячего воздуха и получают гелеобразную резинку. Пример. На 100 вес. ч. пастообразной винилхлоридной смолы добавляют 120 вес. ч. ПЛ, напр. диоктилфталата или трикрезилфосфата, смесь хорошо перемешивают и при помощи вакуум-насоса как можно полнее удаляют из нее воздух. За

тем смесь помещают в горячую водяную баню и в течение ~30 мин. нагревают при 60° (при добавлении в качестве ПЛ диоктилфталата) или в течение ~20 мин. при 50° (при добавлении в качестве ПЛ трикрезилфосфата). Обработанную таким образом смесь загружают в форму и прессуют с помощью горячего воздуха. Приведена схема процесса. М. Киршпа

9П197. **Способ получения ионообменных мембран.** Haagen Karl. Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1049360, 23.07.59.—Для получения ионообменных мембран (М) поверхность носителя или основы М из винильного полимера обрабатывают соединениями (напр., амином), которые могут реагировать с реакционноспособными атомами или группами атомов полимера, но после р-ции содержит еще способные к конденсации атомы H, после сушки предварительно обработанный носитель конденсируют обычным образом с таким же или другим способным к конденсации соединением (напр., с тем же или другим амином) с добавлением CH_2O или другого альдегида. Пример. Ткань из поливинилхлоридного волокна выдерживают в течение 18 час. при 97° в р-ре, содержащем в 100 *г* воды 40 *г* полиэтиленимина (50%-ного). Р-р, содержащий Cl, сливают и ткань сушат при 110°. Из обработанной ткани получают ионообменные мембраны следующим образом: 650 *г* $C_6H_5OCH_2N(CH_3)_3Cl$, полученного действием феноксиэтилхлорида на триметиламин, смешивают с 255 *г* дифенилового эфира, 350 *г* параформальдегида и 730 *г* 70%-ной серной к-ты и нагревают до 60—70° при перемешивании; т-ра поднимается без дальнейшей подачи тепла до 109° и ее поддерживают на этом уровне в течение ~15 мин.; р-цию проводят с обратным холодильником; полученный вязкий продукт конденсации выливают на стеклянные плитки, сверху накладывают ткань и вдавливают ее в р-р. После нагревания в течение 16 час. получают анионообменную мембрану, содержащую четвертичные атомы N в связанном состоянии. Вместо р-ра полиэтиленамина можно применять водн. р-р анилина или продукт р-ции феноксиэтилхлорида с полиэтиленполиамином. Ф. Нарина

9П198. **Мембраны из анионообменных смол.** Сэкино Масанти, Хирага Хисао [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 645, 12.02.59.—Мембраны, изготовленные из сополимеров стирола и бутадиена (1 : 1) и из полиэтилена, выдерживают при 35° и 20 *мм* рт. ст., затем прибавляют 18 *г* хлорметилового эфира и 6 *г* BF_3, оставляют на 20 час. и воздух вытесняют азотом. Мембраны промывают CH_3OH, обрабатывают метанольным р-ром триметиламина в течение 24 час. и промывают водой. Получают мембраны из анионообменных смол с числом переноса 0,93 и с уд. сопротивлением 190 *омсм.* Э. Тукачинская

9П199. **Анионообменные смолы, содержащие сульфониевые группы.** Hwa Jesse C. H. Anion-exchange resin containing sulfonium groups. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2895925, 21.07.59.—Патентуется способ получения сильноосновной аминообменной смолы, представляющей собой сшитый сополимер смеси 50—99,5 мол.% ароматич. моновинилового углеводорода (напр., стирола) и 0,5—50 мол.% сшивающего агента — акриловых или метакриловых эфиров многоатомных спиртов, диаллиловых эфиров дикарбоновых к-т или поливиниларoматич. углеводородов (напр., дивинилбензола). Сополимеры содержат связанные с ароматич. ядрами группы $—C_nH_{2n}S(R')(R'')Y$, где $n=1—4$; R' и R'' — монооксизамещенные алкилы, содержащие 1—4 атомов C; Y — анион (Cl или Br). Патентуемые сополимеры получают путем р-ции органич. сульфидов ф-лы $R'SR''$ с галоидалкилпроизводными указанных выше сшитых сополимеров (напр., с хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола). Напр., вводят в реактор (снабженный обратным холодильником, мешалкой и термометром) 441 ч. хлорметилированного сополимера (полученного обработкой сополимера стирола и дивинилбензола хлорметилметиловым эфиром и этилендихлоридом в присутствии $AlCl_3$), 87 ч. метилэтилсульфида, 500 ч. воды и 0,5 ч. NaJ. Смесь перемешивают и нагревают 18 час. при 65—74°, затем фильтруют и влажные гранулы обрабатывают водяным паром для удаления органич. примесей. Продукт имеет обменную емк. 1,91 *мэкв* на 1 *г* сухого полимера и после обработки р-ром NaOH переходит в гидроксильную форму, способную расщеплять нейтр. соли и обменивать гидроксил на анионы из р-ров нейтр. солей (напр., на ионы Cl из р-ра NaCl). С. Басс

9П200. **Продукты присоединения простых полиглицидных эфиров, полученных из фенольных смол и политиолов.** Bender Howard L., Farnham Alford G., Guyer John W. Addition products of polyglycidyl ethers of phenolic resins and polythiols. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2849416, 26.08.58.—Композиции, применимые в качестве клеев, заливочных или герметизирующих материалов и др., получают р-цией органич. полиэпоксидов с политиолами, причем мол. отношение эпоксидных и тиольных групп должно быть > 1 (предпочтительно 1,01—1,50). Пример. Обработкой CH_2O избытком фенола в присутствии HCl получают продукт, содержащий ~65% *бис*-(окси-фенил)-метана и ~35% полифенолметанов, имеющих по 3—8 фенольных групп. Полученную смолу (1 моль) обрабатывают 6 молями эпихлоргидрина (Cl удаляют с помощью NaOH) и получают соответствующий простой поли- или диглицидный эфир (I). 9,94 вес. ч. полимерного дитиола ф-лы $HS(CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SS)_nCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SH$ (средний мол. в. 1000) смешивают с 3,8 вес. ч. I (отношение кол-ва эпокси- и SH-групп 1,1 : 1) и 0,06 вес. ч. бензилдиметиламина (катализатор). Полученная смесь представляет собой вязкую жидкость, в которой постепенно протекает экзотермич. р-ция; по истечении 4 час. образуется каучукоподобный гель. При введении 0,02 ч. монобутилглицидного эфира (разбавитель) образуется более мягкий гель. Без катализатора смесь отверждается при длительном стоянии или в результате нагревания. При применении в качестве катализатора KOH (в виде метанольного р-ра) или холина (49%-ный водн. р-р) желатинизация смеси происходит очень быстро. При замене I двуокисью бутадиена получены полимеры, образующие мягкие гели; при замене I винилциклогексеном полимеры получают в виде вязких жидкостей. Из смеси 16,8 *г* *бис*-(2-меркаптоэтокси)-метана, 38,7 *г* I и 0,4 *г* триэтиламина в результате экзотермич. р-ции при 90° образуется твердый каучукоподобный полимер. I получают также из 10 молей C_6H_5OH и 1 моля акролеина в присутствии 0,02 вес.% HCl-газа при 100° в течение 1 часа. Очищ. смолу обрабатывают указанным выше способом и получают триглицидный эфир трифенола. Э. Тукачинская

9П201. **Клей для укрепления изоляционных материалов на стенах или других поверхностях, в особенности на кораблях.** Rieck Gustav, Schlorke Arno, Jordan Walter, Rosin Otto. Mittel zum Kleben von Isolierstoffen auf Wände oder andere Flächen, insbesondere in Schiffen. Пат. ГДР 18823, 10.05.60.—Для приклеивания изоляционных материалов к стенам или другим поверхностям, особенно на кораблях, применяют однородную смесь продукта формальдегид-дициандиамидной конденсации, NH_4Cl и ангидрида ($CaSO_4$), активированного K_2SO_4 и $ZnSO_4$. Клей быстро отверждается на больших поверхностях, обеспечивает хорошую прочность соединения, негорюч и лишен запаха. Напр., (в вес. ч.), 27 продукта конденсации CH_2O и дициандиамида, содержащего 65% сухих в-в и 35% воды, смешивают с 72 активированного ангидрита, добавляют 0,9 NH_4Cl, лучше в виде водн. р-ра,

и перемешивают ~25 мин.; полученный клей пригоден для работы в течение 4 час. М. Альбам

9П202. Клей, отверждающийся при комнатной температуре. Lappala Risto P. Room temperature setting adhesive. [Bjorksten Research Labs, Inc.]. Пат. США 2859200, 4.11.58.—Предложен акрильный клей для металлов, отверждающийся при ~20°. Напр., смесь 10 : 90 : 30 не содержащей ингибитора метакриловой к-ты, не содержащего ингибитора метилметакрилата и гранулированного полиметилметакрилата нагревают ИК-лучами до 49—60° для завершения растворения. К 24 *г* полученной смеси последовательно прибавляют 5, 10 и 3 капли соответственно $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, Луперсола DDM и р-ра нафтената Co (6% Co). Получают клей для склеивания Al, применимый в самолетостроении. Прочность клеевого шва на сдвиг составляет 308 *кГ/см²* при ~20° и соответственно 273 и 252 *кГ/см²* при 36 и 82°. В других примерах описано получение аналогичных клеев с применением акриловых к-т, алкил- или алициклилметакрилатов и поли-(алкил- или алициклилакрилатов), полиметакрилатов или поликротонатов с добавлением (или без добавления) 0,006—0,3% гидрохинона (ингибитор полимеризации). Э. Тукачинская

9П203. Клеящая композиция. Polmanteer Keith E. Adhesive composition. [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2898224, 4.08.59.—Для склеивания силиконовых каучуков со стеклом используют композицию на основе этилполисиликата, содержащую 0,1—5% (от веса силиката) солей алифатич. карбоновых к-т алкилолова ф-лы $R_nSn(OOCR')_{4-n}$, где R и R′ — алифатич. углеводородные радикалы и $n = 1$—3 (напр., ди-2-этилгексоатдибутилолова или три-2-этилгексоат бутилолова). Напр., на стеклянную пластинку накладывают тонкую пленку клея, состоящего из 100 вес. ч. этилполисиликата (т. кип. > 250°/760 *мм* рт. ст.) и 0,3 вес. ч. ди-2-этилгексоата дибутилолова. На пленку клея накладывают полоску силиконового каучука и нагревают 30 мин. при 150°. Измеренная сразу после охлаждения сила адгезии составляла 1,35 *кг/см²*. С. Басс

9П204. Способ склеивания изделий из полимеров. Sweet Sterling S., Van Horn Maurice H. Cements for bonding high polymer sheets to each other and method of using same. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2899348, 11.08.59.—В качестве р-рителя для ацетата и триацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, ацетопропионата целлюлозы, нитрата целлюлозы, метилметакрилата, желатины, полиэтилентерефталата и др. используют трифторуксусную или дихлоруксусную к-ты или их смеси. Р-ры, содержащие ~20 *г* полимера в 100 *г* р-рителя, используют для получения пленок и волокон. Указанные к-ты или их смеси используют также в качестве клея для приклеивания друг к другу изделий из указанных полимеров (одинаковых или различных) путем смачивания склеиваемых поверхностей к-той с последующей подпрессовкой. Напр., при растворении 20 *г* водорастворимого ацетата целлюлозы в 100 *г* трифторуксусной к-ты (2—3 часа при 25°) получают прозрачный, бесцветный, вязкий р-р, из которого отливают прозрачные гибкие пленки (после отверждения в течение 16 час. при 70°). С. Басс

9П205. Клейкий листовой материал. Wolff Ernst A. Adhesive sheet material. [The Kendall Co.]. Пат. США 2887403, 19.05.59.—Клейкая лента (приклеиваемая в холодном виде), состоит из тканевой основы (ТО) и нанесенного только на одну ее сторону смачиваемого водой покрытия из расплавленной синтетич. смолы, проникающей в ТО на 30—70% ее толщины (смолой пропитаны также отдельные нити ТО). Покрытие закрепляют на одной стороне ТО, а нити ТО на другой стороне связывают резиновым клеем. Покрытие состоит в основном из латекса винильной синтетич. смолы (напр., полимеров и сополимеров винилхлорида, полученных водно-эмульсионной полимеризацией), по крайней 20% полимерного пластификатора (ПЛ) с добавлением ⩽ 8 вес.% мономерного пластификатора (из расчета на вес твердых частиц смолы в синтетич. латексе) и сгустителя. Напр., композицию из поливинилхлоридного латекса [продукта полимеризации винилхлорида в присутствии сополимера акрилонитрила и бутадиена (Geon Polyblend 552)] 45,359 *кг*, ПЛ (Glyptal 2557) 4,082 *кг*, неионнообменного эмульгатора (Triton NE) (33,3%-ный водн. р-р продукта конденсации алкилфенола с окисью этилена) 0,25 *кг*, NH_4CH (28%-ный водн. р-р) 20 *мл*, сгустителя (12,5%-ный водн. р-р щелочного полиакрилата Acrysol GS) 2,720—3,175 *кг* приготовляют следующим образом: в высокоскоростной мешалке к ПЛ добавляют эмульгатор и NH_4OH; полученную эмульсию добавляют к латексу при медленном перемешивании, после чего вводят сгуститель при таком же перемешивании в течение 30—40 мин. для равномерного распределения всех в-в. Получают смесь с вязкостью 6000 *спуаз* и выдерживают ее в течение 30 час. до равновесного состояния между ПЛ и смолой, что сообщает покрытию пленкообразующие свойства. Полученную композицию наносят на отбеленную промытую хлопчатобумажную ткань; ткань с покрытием высушивают при 93—104° в первой половине сушилки, после чего ее перемещают во вторую половину сушилки, где при 190° покрытие расплавляется. По выходе из сушилки ТО с нанесенным покрытием пропускают через охладительный барабан, после чего на другую сторону обычным способом наносят клейкую массу. Д. Бронд

9П206. Клейкие листы с применением металлизованного листового материала из пластика, клея и связующего. Lickman David Austin. Improvements in and relating to metallised plastic sheet material bearing pressure sensitive adhesive. [T. J. Smith & Nephew Ltd]. Англ. пат. 824438, 2.12.59.—При изготовлении клейких листов для улучшения адгезии клея (на основе натурального каучука) к металлизованной (напр., алюминием) поверхности тонкой пленки или листа из пластич. материала (напр., из полиэтилентерефталата) используют в качестве связующего покрытия композицию, содержащую казеин, буру и натуральный или синтетич. латекс. Композиция может содержать также и бактерицидные в-ва. Напр., к 20 *г* казеина добавляют 100 *мл* воды, выдерживают 30 мин., нагревают до 60°, добавляют р-р 4 *г* буры в 100 *мл* воды и нагревают при 60° до растворения казеина. К р-ру добавляют 0,1 ч. метил-*п*-оксибензоата (бактерицид), 80 *мл* натурального латекса (60% твердых в-в) и 115 *мл* синтетич. латекса (40% твердых в-в). Полученную смесь в кол-ве 8 *г/м²* наносят на металлизованную поверхность пленки из пластика, которую затем высушивают и покрывают слоем клея, содержащего креп, канифоль, полибутилен низкого мол. веса и антиокислитель. Патентуемые композиции в 2 раза повышают прочность соединения указанного клея с металлизованной поверхностью. С. Басс

9П207. Композиция, содержащая двухлористый титан, применяемая в качестве катализатора полимеризации олефинов. Schreyer Ralph Courtenay. Catalyst compositions comprising a titanium dihalide. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2899416, 11.08.59.—В качестве катализатора полимеризации олефинов и диенов, содержащих концевые метиленовые группы (этилена, будатиена и др), используют р-р в жидком инертном углеводороде (напр., ксилоле, циклогексане и т. д.) двухлористого титана в сочетании с металлич. титаном (в кол-ве не более двойного избытка, считая на $TiCl_2$) или с треххлористым алюминием (кол-во $AlCl_3$ не более чем в 2,65 раза превышает кол-во $TiCl_2$). Металлич. титан или $AlCl_3$ в сочетании с $TiCl_2$ обладают синэнергетич. действием. Напр., в реакторе емк. 330 *мл* нагревают этилен при

198—200° и 70 *атм* в присутствии 2 *г* катализатора (содержащего 33% $TiCl_2$ и 67% металлич. Ti), суспендированного в 100 *мл* ксилола. Получают полимер со скоростью 5 *г/час*. С. Басс

9П208. **Эфиры N-ариласпарагиновых кислот, применяемые в качестве пластификаторов для поливинилхлорида.** Dazzi Joachim. Polyvinyl chloride plasticized with esters of N-aroylaspartic acids. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2889301, 2.06.59.—Для пластификации поливинилхлорида предлагаются новые аспарагинаты, имеющие общую ф-лу $C_6H_4(R)CONHCH$-$(COOY)CH_2(COOY)$, где R — группа, содержащая H и алкил с 1—4 атомами C, Y — алкил с 4—12 атомами C, напр., дибутил- или диизобутил-N-бензиласпарагинат, диамил-N-4-толуоласпарагинат, ди-*н*-гексил-N-(3-этилбензоил)-аспарагинат и др. Эфиры изготовляют взаимодействием N-ариласпарагиновой к-ты или ее хлор- и бромпроизводного (ЭАК) с незамещенным алифатич. насыщенным спиртом, содержащим от 4 до 12 атомов C, желательно в присутствии этерифицирующего агента. В качестве катализаторов этерификации применяют к-ты или щелочные агенты, напр., 4-толуолсульфоновую к-ту, H_2SO_4, $H_4P_2O_7$, метилат Na и др. ЭАК смешивают с указанным спиртом, прибавляют катализатор в присутствии или в отсутствие инертного р-рителя или разбавителя и оставляют стоять при т-ре ~20° или выше до завершения образования эфира, о чем судят по появлению воды или галоидов водорода в реакторе. Т-ра зависит от природы реагентов и условий р-ции (смесь нагревают от 50° до начала кипения). Инертными р-рителями или разбавителями служат жидкие алифатич. или ароматич. углеводороды или их хлор- и нитропроизводные. Получаемые пластификаторы (ПЛ) обеспечивают гибкость поливинилхлоридов при малой летучести и хорошей температурной устойчивости композиций. ПЛ применяют в кол-ве 5—50% от веса композиции. Патентуемые ПЛ пластифицируют поливинилхлорид и сополимеры 70 вес.% винилхлорида и до 30 вес.% ненасыщ. сополимеризующегося мономера (винилацетата, винилиденхлорида и т. п.). Пример. N-бензоиласпарагиновую к-ту с т. пл. 158° получают взаимодействием *d,l*-аспарагиновой к-ты с бензоилхлоридом в присутствии NaOH. *бис*-(2-Этилгексил)-аспарагинат получают нагреванием в течение 9 час. с вертикальным холодильником смеси, содержащей 47,4 *г* (0,2 моля) N-бензоиласпарагиновой к-ты, 78 *г* (0,6 моля) 2-этилгексанола, 170 *мл* бензола и 0,1 *г* 4-толуолсульфоновой к-ты. Полученную смесь разбавляют эфиром, промывают водным р-ром $NaHCO_3$ и отгоняют на масляной бане органич. в-ва при 200—210° и 2—3 *мм* рт. ст. Выход *бис*-(2-этилгексил)-бензоиласпарагината 84 *г* (91,8% от теор.), n_D^{25} 1,4910, содержание N 3,17% (вычисл. 3,04%). Устойчивую композицию получают из 60 вес.% поливинилхлорида и 40 вес. ч. указанного аспарагината. И. Орестов

9П209. **Использование в качестве пластификатора эфира ацетоуксусной кислоты и касторового масла.** Bader Alfred R., Vogel Henry A. Acetoacetic acid esters of castor oil and the use thereof in plasticization. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2895844, 21.07.59.—В качестве пластификатора для нитроцеллюлозы (НЦ), не испаряющегося при повышенных т-рах и не выпотевающего, используют эфир ацетоуксусной к-ты и касторового масла, который получают, напр., путем р-ции касторового масла (800 *г*) и метилацетоацетата (200 *г*) в течение 6 час. при 120° при барботировании через реакционную смесь инертного газа для удаления выделяющегося метанола. Выход почти теоретический. Пластификатор применяют в кол-вах ~80—160 ч. на 100 ч. НЦ. Пластифицированная патентуемым эфиром НЦ пригодна для получения формованных изделий, пленок и лаков для покрытия дерева, металлов и других материалов, характеризующихся высокой прочностью. Для получения пленок используют р-р НЦ и пластификатора в кетонах, эфирах и других р-рителях НЦ. С. Басс

9П210. **Применение соли тиодигликолевой кислоты в качестве стабилизатора.** Guinot Henri, Le Henaff Philippe. Sel de l'acide thiodiglycolique et ses applications. [Uclaf]. Франц. пат. 1184545, 22.07.59.—В качестве стабилизатора поливинилхлорида против действия света и повышенных т-р предлагается новый тиодигликолят кадмия ф-лы $S(CH_2COO)_2Cd$. На растворимую в воде Na-соль тиодигликолевой к-ты действуют растворимой в воде солью Cd (напр., хлоридом) при т-ре ~20° или при нагреве, фильтруют, промывают и сушат продукт. Напр., растворяют 118 *г* (0,78 моля) тиодигликолевой к-ты в 100 *мл* воды и нейтрализуют конц. р-ром соды, затем смешивают с р-ром 143 *г* $CdCl_2$ (0,78 моля) в 130 *мл* воды при 35—40°. Смесь оставляют стоять несколько часов, фильтруют, промывают, отжимают и сушат. Получают 168 *г* сухого белого кристаллич. продукта, содержащего 39,3% Cd и 9,25% воды; выход 82%. В. Толстогузов

9П211. **Покрытия для полов из стабилизованных против термических воздействий композиций, содержащих сополимеры винилхлорида.** Pflaumer Arthur E. Heat stabilized vinyl plastic compositions, floor tiles made therefrom, and methods for preparing the same. Пат. США 2899398, 11.08.59.—В качестве стабилизаторов теплового старения, предотвращающих возникновение окрашивания при механич. обработке в условиях повышенных т-р сополимеров винилхлорида (70—95%) и других мономеров, напр., винилацетата (5—30%), используют 0,05—10 вес.% производных мочевины ф-лы RNHCONHR′, где R и R′ = H или алкилы с 1—5 атомами C. Напр., для изготовления настилов для полов применяют композицию (в вес.%) из сополимера винилхлорида с другим мономером 20—40, асбеста 30—50, порошкообразного неорганич. наполнителя 10—50, пластификатора 5—20, стабилизатора 0,5—4. Предложенные композиции можно подвергать длительному смешению и каландрованию до получения гладкой поверхности смеси без заметного окрашивания и деструкции полимера. С. Басс

9П212. **Антистатическая обработка с применением соединений четвертичного аммония, содержащих полиэтеноксигруппы.** Gruber Arnold H. Antistatic treatment with a quaternary ammonium compound containing a polyetheneoxy grouping and products thereof. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2897170, 28.07.59.—Для уменьшения накопления статич. электрич. зарядов на поверхности изделий из водонерастворимых винильных смол (напр., на тканях из полиакрилонитрильного и других синтетич. волокон или других изделиях из винильных пластиков) используют в качестве антистатич. агента 0,2—15% (от веса сухого изделия) четвертичных аммониевых соединений ф-лы R(R′)(R″)-(R‴)NY, где R — алифатич. или алициклич. углеводородный радикал, содержащий ⩾7 атомов C (напр., гептил, нонил, тетрадецил и т. д.), R′ — радикал ф-лы —$(C_nH_{2n}O)_mH$, где $n = 2$—4, $m \geqslant 3$ (напр., триэтенокси-, пентаизопропенокси-, эйкозанизопропенокси-, триаконтаэтенокси и т. д.); R″ = R′ или представляет собой алкильный или оксиалкильный радикал с 1—5 атомами C (напр., метил, пропил, *трет*-алкил, оксиамил, диоксибутил и т. д.), R‴ = R″ или H; Y — анион (галоид, сульфат, фосфат и др.). Напр., используют октадецилдиметилоктаэтеноксиаммонийхлорид, октадецилдиметилдекаэтеноксиаммонийхлорид, смесь октадецилди-(тетраэтенокси)- и октадецилтри-(тетраэтенокси)аммонийхлоридов, октадецилдиметилдотриаконтаэтеноксиаммонийфосфат и т. д. Патентуемые агенты вводят в смолу до формования или покрывают изделия снаружи р-ром этих агентов в воде, изопропаноле или их смеси с последующим удалением р-рителя. Напр., смачивают гранулированный поли-

стирол 10%-ным водн. р-ром октадецилди-(гексаэтенокси)-аммонийсульфата в течение нескольких минут и гранулы сушат (содержание антистатич. агента после сушки 2 вес.%). Отформованные изделия из такого полимера не накапливают статич. зарядов при стандартных испытаниях. С. Басс

9П213. **Способ антистатической обработки изделий из пластмасс.** Novák Jaroslav, Mrázek Jaroslav. Způsob antistatické úpravy výrobků z plastických hmot. Чехосл. пат. 88261, 15.01.59.—По предлагаемому способу используют электропроводящие покрытия для изделий из пластмасс или текстиля, у которых нежелательно наличие электростатич. заряда при их обработке или применении. В качестве дестатизатора используют р-ры сополимеров (СП) полимеризующихся солей калия (напр., солей акриловой, метакриловой, декстросапиновой, декстро- и левопимаровой к-т) с в-вами, обладающими способностью к полимеризации, напр. эфирами акриловой и метакриловой к-т или винилацетатом. В зависимости от состава композиции можно добиться хорошей адгезии к любым типам пластмасс. Получаемое покрытие прозрачно и не растворяется в воде. Пример. 60 г метилметакрилата, 50 г метакрилата калия и 3 г перекиси бензоила растворяют в 525 г CH_3OH и смесь кипятят в сосуде с обратным холодильником при 66° в течение 8 час. После добавки 112 г метилметакрилата кипячение продолжают еще 16 час. Получают вязкий р-р СП, из которого приготовляют лак следующего состава: 40 г р-ра СП, 1400 г CH_3OH, 130 г этилацетата, 400 г $CHCl_3$. Лак указанного состава применяют в качестве дестатизатора для поверхностной обработки органич. стекла. З. Смелый

9П214. **Устройство для нанесения слоя очень тонкого порошка.** Rabl Richard. Einrichtung zum Auftragen einer Schichte sehr feinen Pulvers. [Akkumulatorenfabrik Dr. Leopold Jungfer]. Австр. пат. 206637, 10.12.59.—Устройство для нанесения слоя очень тонкого порошка на подвижную подложку (ПЛ), особенно для получения пористых пластин спеканием пористого слоя порошкообразной пластмассы, отличается тем, что за питающим устройством, поддерживающим приблизительно постоянный уровень наносимого порошка, над ПЛ на расстоянии, равном требуемой толщине слоя, расположен вал с гладкой поверхностью; вал вращается в направлении, совпадающем с направлением движения ПЛ (со стороны, обращенной к валу), но с окружной скоростью, несколько меньшей скорости движения ПЛ. Разность между скоростью движения ПЛ и окружной скоростью вала, а также положение вала по высоте могут регулироваться. Для поддержания постоянного зазора между валом и ПЛ под ПЛ может быть расположен поддерживающий контрвал. Устройство позволяет получать из тонких порошков слой с совершенно гладкой поверхностью и обеспечивает легкое прессование порошка, предотвращающее образование трещин в результате усадки при спекании. М. Альбам

9П215. **Устройство для накатки внутренней резьбы в хлорвиниловых трубах в процессе их производства.** Кувано Садакадзу. Японск. пат. 6892, 29.08.57.—Полихлорвинил загружают в воронку, откуда с помощью червяка его подают к формовочному отверстию, в выходном сечении которого синхронно с подачей материала вращается метчик, создающий внутреннюю нарезку. Трубка из полихлорвинила после нарезки резьбы поступает в коагуляционную ванну Ю. Жмакин

См. также раздел *Химия высокомолекулярных соединений* и рефераты: сырье 9Л12, 9Л27, 9Л38, 9Л39 9Л43, 9Л46, 9Л87, 9Л92, 9Л102—9Л108, 9Л113, 9Л124, 9Л125, 9Л133, 9Л135, 9Л136, 9Л138, 9Л139, 9Л143, 9Л146 9Л158, 9Л161, 9Л191, 9М14, 9М305. Пластификаторы 9Л110, 9Л112, 9Л128, 9Л159. Стабилизаторы 9Л114. Катализаторы 9Л100, 9Л118, 9Л161. Выращивание и наблюдение сферолитов в полиэтилене (описание школьного опыта) 9А36. Анализ полимеров: спектральный анализ продуктов на основе поливинилхлорида 9Д194. Анализ пластификаторов методом микроадсорбционной хроматографии 9Д195. Применение ультразвуковых вискозиметров для исследования полимеров 9Е16. Прибор для измерения толщины пластмасс 9И139. Исследование процесса хлорирования поливинилхлорида методом меченых атомов 9П352. Применение синтетич. смол: для защиты от коррозии 9И218, 9И220; в инсектицидных композициях 9Л475; в фотографии 9Л541, 9Л553—9Л557, 9Л567—9Л571. Применение полисилоксанов в качестве смазок в периодич. действующих механизмах 9М233. Применение полиэтилена в композициях для смазок 9М346. Применение синтетич. смол для упаковки пищевых продуктов 9Н222, 9Н224, 9Н225, 9Н228; для лаков 9П219— 9П225, 9П265—9П271; в качестве ингредиента резиновых смол 9П316; Хайпалон 9П310; в бумажной пром-сти 9П464, 9П465, 9П469, 9П473, 9П477, 9П502, 9П503; в текстильной пром-сти 9П552, 9П559, 9П571, 9П573, 9П574, 9П577, 9П584, 9П586, 9П590; в кожевенной пром-сти 9П645; для изготовления искусств. кожи 9П641—9П644, 9П649. Применение пластиков: применение тефлона в автоматич. устройстве для хроматографии аминокислот 9Е39; пористые фильтры из полиэтилена 9Е57. Трубы из пластмасс 9И212. Футеровка стальных труб пластмассами 9И213. Применение пластиков: для защиты оборудования от коррозии (упаковки в чехол из пластмасс) 9И214, 9И215; для обкладок хим. аппаратуры поливинилхлоридом — защита трубопроводов от коррозии 9И217; для внутренней футеровки электролизеров из стали с жидким ртутным катодом (для получения каустич. соды) 9К210. Исследование свойства и применение ионообменных смол 9Б627, 9Б631—9Б636, 9В22, 9Д17—9Д19, 9Д43, 9Д44, 9Д141, 9Д152, 9Е39, 9К29, 9К74, 9К203, 9Л130, 9Л570, 9М355, 9Н283, 9Н351, 9Н352, 9Н358, 9Н418.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редакторы *М. В. Баркова, М. Ф. Сорокин*

9П216. **Лакокрасочная промышленность Италии. Краткий обзор.** Recchia E. Bref panorama de l'industrie italienne des peintures et vernis. «Chim. peintures», 1959, 22, № 12, 353—364 (франц.).—Краткий технико-экономич. обзор итальянской лакокрасочной пром-сти и некоторых наиболее важных ее промышленных предприятий. Б. Шемякин

9П217. **О пленкообразовании высыхающих связующих.** Talen H. W. Over de filmvorming van physisch drogende bindmiddelen. «Verfkroniek», 1960, 33, № 2, 56—66 (гол.; рез. англ., нем., франц.).—Обзор процессов пленкообразования в-в, используемых лакокрасочной пром-стью. Детально рассмотрены образование пленок из р-ров полимеров, свойства пленкообразующих р-ров, параметры растворимости и механизмы пленкообразования и пластифицирования. Указано влияние природы р-рителей на свойства высохших пленок. Б. Шемякин

9П218. **Содержание влаги и молекулярный вес шеллака.** Murhopadhyay B. Moisture content Vs. molecular weight of shellac. «Sci. and Cult.», 1959, 25, № 6, 375 (англ.).—Краткое сообщение о взаимозависимости между содержанием влаги в шеллаке (Ш) и его мол. весом, а также о влиянии влаги Ш на качество лака. Максимально допустимое содержание влаги в Ш должно колебаться в пределах 2%. При меньшем содержании ухудшается стабильность лака. Высказано предположение, что каждая молекула Ш химически

связана с определенным числом молекул воды и что, зная мол. вес Ш, можно определить содержание воды в нем. Б. Дуброва

9П219. **Влияние молекулярного веса полиамидных смол на свойства их растворов и пленок.** Касьянова А. А., Польгейм Л. В., Скорнякова Т. А., Павлов С. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1959, № 6, 28—33.—Изучалось влияние свойств (т-ры плавления, мол. веса, содержания низкомолекулярных фракций и гигроскопичности) 4 производственных партий полиамидов (ПА), полученных конденсацией соли АГ и ε-капролактама, на свойства (уд. вязкость и ее зависимость от т-ры) спирт. р-ров ПА (1%-, 20%- и 95%-ных) и механич. свойства (прочность на разрыв) пленок. Установлено, что основной характеристикой ПА, оказывающей влияние на свойства как р-ров, так и пленок, является мол. вес. Т. Ренард

9П220. **Алкидные смолы в промышленных покрытиях.** Roberts George T., Kraft William M. Alkyds in industrial finishes. «Baint Ind. Mag.», 1959, 74, № 12, 9—10 (англ.).—Обзор алкидных смол (АС) для покрытий. Рассмотрены связующие для покрытий воздушной сушки, АС, модифицированные маслами, грунтовки, связующие для декоративной отделки металла, покрытия горячей сушки, покрытия и грунтовки горячей сушки для автомобилей, покрытия по дереву и пластифицирующие составы для лаков. Приведены примеры и условия получения составов для покрытий на основе АС. Библ. 6 назв. Б. Шемякин

9П221. **Отверждение эпоксидных смол полиаминами.** Lissner Oskar. Über die Härtung von Epoxyharzen mit Polyaminen. «Farbe und Lack», 1960, 66, № 1, 14—21 (нем.).—Обсужден механизм р-ции отверждения эпоксидных смол (ЭС) первичными и вторичными полиаминами (ПА). Отмечено значение точной выдержки стехиометрич. соотношения эпоксигрупп и активного Н в этих двухкомпонентных лаках и дана ф-ла для расчета необходимого для отверждения кол-ва ПА. Приведены спектрограммы в ИК-области различных лаков на основе ЭС и ПА в процессе их отверждения и обсуждено влияние строения ПА на ход отверждения. Приведены данные о физ.-хим. и технологич. свойствах лаков этого типа и пленок на их основе. Н. Гарденин

9П222. **Мовилит — материал с широкими возможностями применения.** Arzens R. Mowilith. Use seule matière. Mille possibilités. «Chim. peintures», 1960, 23, № 1, 5—23 (франц.).—Дан историч. обзор работ по мовилиту (поливинилацетату). Приведены схема его получения и примеры применения в пром-сти пластмасс, строительных конструкциях и др. В лакокрасочной пром-сти мовилит (в виде водн. дисперсий) применяется для получения водн. красок для наружных и внутренних покрытий (напр., для окраски товарных ж.-д. вагонов). Б. Шемякин

9П223. **Мовилит как лакокрасочный материал.** Schaefer August. MOWILITH als Anstrichmittel. «Kunststoff-Rundschau», 1960, 7, № 1, 46—48 (нем.).—Кратко описаны области применения лакокрасочных материалов на основе водн. дисперсий мовилита (поливинилацетата) (ДМ). Отмечено широкое использование ДМ в строительных красках, красках для молотковых покрытий, в покрытиях товарных вагонов и т. д. Рассмотрено также использование р-ров мовилита в сочетании с нитроцеллюлозой для лаков по дереву, в сочетании с хлоркаучуком для покрытий с высоким блеском и прекрасной адгезией, и в антикоррозийных грунтовках, содержащих цинковую пыль. Б. Дуброва

9П224. **Полиэфирные смолы и облицовочные покрытия на их основе.** Hiraki Yoshiyuki. «Мокудзай когё, Mokuzai kogyo, Wood Ind.», 1959, 14, № 9, 421—422, 467 (японск.).—Приведена краткая характеристика ненасыщ. полиэфирных смол (ПС), полученных на основе дикарбоновых к-т и гликолей. Для образования трехмерных структур к ПС этого типа добавляют стирол. В качестве инициаторов отверждения применяют двухкомпонентные системы перекись метилэтилкетона — нафтенат кобальта (содержание металлич. Co 6%) или перекись бензоила — диметиланилин. ПС применяют в лаках, предназначенных для получения покрытий по бумаге, металлу, ткани, стеклоткани и др. В. Иоффе

9П225. **Конденсационные полимеры.** Fisk P. M. Condensation polymers. «Paint Manufact.», 1959, 29, № 12, 393—396 (англ.).—Кратко обсуждена кинетика р-ций (в особенности конденсации) и рассмотрены основы химии целлюлозных полимеров. Приведены схемы образования полимеров различной степени сложности и длины цепей, структурные ф-лы глюкозы и целлюлозы, суммированная схема р-ций последней, приводящих к получению продуктов, применяемых в лакокрасочной пром-сти, схема основных р-ций, приводящих к получению аминосмол, и некоторые схемы процессов смолообразования. Б. Шемякин

9П226. **Масляные лаки на основе производных канифоли.** Rao S. Neelakant, Aggarwal J. S. Rosin derivatives for oleoresinous varnishes. «Paintindia», 1959, 9, № 8, 20—22 (англ.).—Описан процесс приготовления масляных лаков (МЛ) на основе различных производных канифоли. Перечислены смолы и высыхающие масла, применяемые в качестве сырья для произ-ва МЛ, и указаны их характеристики. Сравниваются свойства лаков на основе эфира канифоли, модифицированных фенольных и малеиновых смол, полученных с применением в качестве высыхающих масел сырого дегидратированного касторового масла (ДКМ) и полимеризованных ДКМ и льняного масла. Указывается, что наилучшими свойствами обладают МЛ, приготовленные из малеиновых смол и сырого ДКМ. Недостатки этих МЛ — продолжительность приготовления лака и тенденция пленки лака к отлипу — могут быть уменьшены использованием смесей сырого и полимеризованного ДКМ (или льняного масла). Приведены составы и характеристики тощих, средних и жирных МЛ. Н. Умцнева

9П227. **Теоретические сведения об эмульсиях.** Sumner C. G. Theoretical aspects of emulsions. «Paint Technol.», 1960, 24, № 266, 14—22, 34 (англ.).—Обзор работ в области эмульсий двух типов: масло в воде и вода в масле. Библ. 16 назв. К. Беляева

9П228. **Технологическое значение процессов, протекающих на поверхности твердых веществ.** Traiteur Heinz. Grenzflächenchemie von Feststoffen, technologisch gesehen. «Brauwissenschaft», 1960, 13, № 2, 59—63 (нем.; рез. англ.).—Рассматривается возможность использования методов, применяемых для изучения хим. процессов, протекающих на поверхности твердых тел, для характеристики пигментов, наполнителей и взаимодействия между пигментом и связующим (электронная микроскопия, газовая адсорбция, изотермич. десорбция, дипольная адсорбция, хемосорбция, энергетика процессов между пигментом и связующим) и расширения технич. возможности произ-ва пигментов с одинаковым размером частиц. Б. Дуброва

9П229. **Распределение пигмента в связующем и укрывистость.** Goeb A. Pigmentverteilung und Deckvermögen. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 12, 1239—1244 (нем.; рез. исп., франц., англ., русск.).—Измерениями укрывистости (У) свинцовых белил (СБ) различного происхождения и с различным коэф. преломления определяли максим. достижимую величину У для этого вида пигментов. У определяли по степени прозрачности образцов сырых пленок толщиной 30 μ. Описаны условия проведения измерений У и технология приготовления образцов. Приведены

данные зависимости У от конц-ии СБ, продолжительности их перетира в мельнице, агломерации СБ во времени, наличия и конц-ии лессирующего наполнителя или сажи. Установлено, что наличие 0,09% сажи вдвое повышает У; применение вязкого связующего (напр., касторового масла), препятствуя агломерации СБ, стабилизирует У во времени; в процессе перетира паст их У вначале возрастает до максим. значения, специфичного для каждого пигмента, и в дальнейшем начинает убывать, что позволяет по характеру кривых этой зависимости судить о способности СБ диспергироваться в связующем. Принятая в работе методика вполне пригодна для сравнительной оценки У пигментов одного и того же вида, а также для сравнительной оценки У различных по природе белых пигментов (напр., ZnO, TiO_2, литопона и др.), но при одновременном учете их объемной концентрации.

Н. Гарденин

9П230. **Гигиеничные краски.** Falconer Robert. Hygienic paints. «Paint J.», 1960, 11, № 81, 40—42, 64 (англ.).—Описание красок (без указания состава), дающих гигиеничные покрытия: самостерилизующиеся, не обрастающие плесенью (не содержащие фунгицидов, вредных для человеческого организма) и с инсектицидными свойствами.

К. Беляева

9П231. **Богатые цинком краски.** Хираки Синтаро. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1959, 10, № 7, 275—277 (японск.).—Основу богатых цинком (Ц) красок (КР) составляет порошок Ц. В отличие от других КР на основе порошка Ц, эти КР содержат большое кол-во (85—87%) нерастворимых в р-рителе в-в, из них >94,5% приходится на Ц, в том числе >90,0% — на металлич. Ц. Подобные КР обладают высокими качествами, однако покрытия по стали, полученные из этих КР, не стойки к действию морской воды.

Г. Мельников

9П232. **Исследование возможности использования масла из семян каучуконосов в составах для покрытий.** Aslam Mohammad, Imam Hassan. Examination of rubberseed oil for use in coating compositions. «Pakistan J. Scient. and Industr. Res.», 1958, 1, № 3, 224—227 (англ.).—Изучением составов для покрытий, содержащих масла семян каучуконосов (напр., бразильской гевеи), установлено, что масло экстрагированное р-рителями из некоторых разновидностей светлых семян, обладающих хорошей стабильностью, может быть использовано для получения не дающих отлипа покрытий; последние по своим свойствам аналогичны покрытиям на основе льняного масла.

Б. Шемякин

9П233. **Исследования в области изомеризации и селективной экстракции дегидратированного касторового масла.** Saraf V. A., Dole K. K. Studies in the isomerisation and solvent fractionation of dehydrated castor oil. «Indian J. Appl. Chem.», 1959, 22, № 4, 146—150 (англ.).—Исследована дегидратация касторового масла (КМ) на 4 различных катализаторах (бензолсульфокислота, *о*-фенолсульфокислота, бисульфат натрия, фосфорная к-та) и изомеризация дегидратированного КМ (ДКМ) с применением в качестве катализатора антрахинона. Установлена зависимость пленкообразующих свойств (ПОС) изомеризованного ДКМ от характера катализатора дегидратации. Лучшими ПОС обладают ДКМ, полученные с бензолсульфокислотой, худшими — с фосфорной к-той. Дальнейшее улучшение ПОС достигается селективной экстракцией ДКМ *изо*-пропиловым спиртом. Приведены условия дегидратации КМ, изомеризации ДКМ и селективной экстракции изомеризованного ДКМ, характеристики полученных продуктов, а также свойства пленок, отлитых из каждой фракции, полученной при экстрагировании изомеризованного ДКМ *изо*-пропиловым спиртом.

Н. Умциева

9П234. **Новый сорт технического толуола чехословацкого производства — «толуол для лаков».** Zeman Miroslav. Nový druh technického toluenu československé výroby — «toluen lakařský». «Chem. průmysl», 1960, 10, № 2, 87 (чешск.).—Для нового продукта «толуола для лаков» (ТЛ) установлено максим. содержание бензола 6 вес. %. Решение о выпуске ТЛ вызвано трудностями соблюдения допустимой конц-ии бензола в атмосфере цехов, где применялся выпускаемый до сих пор «толуол технич. очищенный», содержащий 15—20% бензола. См. также РЖХим, 1960, № 5, 18899.

Т. Зварова

9П235. **Влияние растворителей на высыхание полиэфирных лаков.** Zvonař Vladimír, Pokorný Stanislav. Vliv rozpouštědel na zasýchání polyesterových laku. «Chem. průmysl», 1959, 9, № 12, 664—668 (чешск.).—Изучалось влияние добавок (5—20 вес. %) различных р-рителей (РЛ) на ход отверждения ненасыщ. полиэфирных смол и лаков на их основе. Установлены зависимости между конц-ией РЛ, временем желатинирования (t_l) и временем отверждения (t_p). По ингибирующему действию (ИД) РЛ располагаются в ряд спирты > кетоны > сложные эфиры > углеводороды (соотношение ИД соответственно 40:2:1::0). С увеличением мол. веса в каждой группе РЛ влияние их на t_l и t_p уменьшается, что объясняется уменьшением конц-ии функциональных групп. Отмечается, что ИД является временным и проявляется только в блочной сополимеризации и в лаках в случае применения малолетучих РЛ. Для продления жизнеспособности особенно эффективен метанол (I), который, увеличивая жизнеспособность в 5 раз (при 15 вес. %), увеличивает t_l только на половину. Делается вывод о нежелательности большого содержания концевых OH-групп в смоле для лаков, так как это неблагоприятно влияет на отверждение. Ароматич. углеводороды и сложные эфиры оказывают положительное влияние только на смачиваемость и поверхностное натяжение. Метилэтилкетон, не влияя на t_l и t_p, благоприятно влияет на образование пленки и, как единственный РЛ, не снижает ее поверхностную твердость. Его применение рекомендуется, особенно в сочетании с I.

Т. Зварова

9П236. **Фурановые растворители для производства лакокрасочных материалов.** Rožan Josef, Jarusek Jaroslav, Polák Vladislav, Grimmer Jiří. Furanová rozpouštědla pro nátěrové hmoty. «Sb. vědec. prací Vysoke školy chem. technol. Pardubice. Praha», 1959, 231—236 (чешск.; рез. русск., нем.).—Исследовали возможность применения некоторых фурановых р-рителей — 2-метилфурана (I), 2-метилтетрагидрофурана (II) и тетрагидрофурилового спирта (III) для произ-ва лакокрасочных материалов. Установлено, что II и III могут быть использованы в лакокрасочной пром-сти после определения их физиологич. действия. I, вследствие его большой летучести, горючести, резкого эфирного запаха и недостаточной растворяющей способности, для замены ацетона не пригоден.

Б. Шемякин

9П237. **К исследованию смесей растворителей.** Scheer R. J. Beitrag zur Untersuchung von Lösungsmittelgemischen. «Farbe und Lack», 1959, 65, № 12, 713—714 (нем.).—Изучено окрашивание, которое появляется при смешении H_2SO_4 (I) с различными р-рителями (уайт-спирит, бензин, сольвент-нафта, бзл., толуол, ксилол, различные спирты, кетоны, этилацетат и др.), с точки зрения возможности использования его для идентификации органич. р-рителей. Удобней всего смесь равных объемов (напр., 1,5 *мл*) конц. I и р-рителя, однако можно варьировать сернокислую пробу, меняя соотношение I и р-рителя и конц-ию I.

Г. Цейтлин

9П238. **Нео-Крил А 234 U дисперсии акриловых сополимеров для ионогенных восковых политур, приме-**

няемых без шлифования. Kselik Georg. NeoCryl A234U. Eine copolymere Acryl-Dispersion mit Sondereinstellung für ionogene Selbstglanzwachs — Polituren. «Seifen-Öle-Fette-Wachse», 1960, 86, № 1, 19—20 (нем.).—Рассмотрено применение нового продукта Нео-Крил A234U (НА) для восковых политур, не требующих шлифования. Применение НА облегчает совмещаемость отдельных составных частей и обеспечивает высокое качество пленок (сопротивление трению, водостойкость, равномерность покрытий, легкая удаляемость старых пленок). Приведены составы, содержащие НА и щелочерастворимые смолы, их свойства, рецептуры политур и способы их получения

Г. Шураев

9П239. Образование морщин в тонких пленках масляно-шеллачного лака. Gupta Ved Swarup. Wrinkling effects in thin films of shellac-oil varnish. «J. Scient. and Industr. Res.», 1959, **BC18**, **№ 11**, **B488—B490** (англ.).—Некоторые составы масляных лаков на тунговом или камаловом (kamala seed oil) масле в смеси с другими быстровысыхающими маслами (напр., с льняным маслом) образуют различные декоративные покрытия — морщинистые, под шелк или с морозным узором. На образование морщинистости (М) в значительной степени влияют толщина покрытия, содержание сиккатива и т-ра сушки; однако без предварительного испытания различных составов представляется затруднительным предопределить условия получения желаемого морщинистого эффекта. Результаты исследований, предпринятых с целью определения оптимальных условий образования М у пленок шеллачно-масляного (льняного) лака, показали, что пленки толщиной ~0,05 *мм* из лака, содержавшего кобальтовый сиккатив в кол-ве до 0,01% Co (в добавление к 3% Pb), на воздухе не высыхают, при содержании 0,02% Co высыхают с образованием мягких глянцевых покрытий с признаками М, при содержании 0,08—0,16% Co и т-ре сушки 25—40° — высыхали с образованием покрытий с тонкой М, а при содержании 0,2% Co — со средней М. Таким образом следует считать, что для образования М благоприятными факторами являются содержание в лаке сиккатива в кол-ве 0,16—0,20% Co, т-ра сушки 40° и миним. толщина пленки ~0,05 *мм*. При т-рах сушки >40° твердость пленок увеличивается, а образование М замедляется и совсем не наблюдается при т-ре >60°. Увеличение толщины пленок увеличивает степень М. Приведены свойства покрытий (твердость, цвет и др.), полученных при различных условиях.

Б. Шемякин

9П240. Нанесение покрытий в псевдоожиженном слое. Gaynor Joseph. Some fundamental aspects of fluidized bed coating. «SPE Journal», 1959, 15, № 12, 1059—1063 (англ.).—Обзор. Рассмотрены теоретич. и практич. вопросы нанесения покрытий (П) в псевдоожиженном слое полимера, а также указаны меры предосторожности при обращении и применении воспламеняющихся порошков. Новый способ нанесения П имеет ряд преимуществ, к числу которых относится отсутствие р-рителей, возможность автоматизации процесса, высокая производительность процесса нанесения П на изделия сложных геометрич. форм, нанесение за один процесс (проход) ровных и непрерывных П любой толщины при применении простого и недорогого оборудования и эффективном, теоретически 100%-ном использовании полимерного материала. Библ. 20 назв.

Б. Шемякин

9П241. Новый метод нанесения покрытий, не требующих последующей отделки. Pascoe Walter R. Fluidized bed coating. Solution to difficult finishing operation. «Metal Finish.», 1959, 57, № 10, 74—75, 80 (англ.).—Разработан новый метод нанесения покрытий в псевдоожиженном слое на изделия из металла, обеспечивающий получение изделий с улучшенным внешним видом при меньших затратах времени и средств и не требующий никакой последующей отделки изделия. В качестве материала, образующего покрытия, используют сухой тонкоизмельченный порошок пластич. материала (ПМ) спец. приготовления. Метод заключается в погружении изделия, предварительно нагретого выше т-ры плавления ПМ, в порошок ПМ и возвратно-поступательном движении нагретого изделия внутри порошка ПМ. В результате контакта между нагретой поверхностью и псевдоожиженным слоем порошка последний плавится, образуя дорожку из расплавленного ПМ, по которой движется изделие, в результате чего на поверхности изделия образуется равномерное покрытие. Толщина покрытия регулируется т-рой изделия, подлежащего отделке, и временем его пребывания в порошке ПМ. После удаления из порошка изделие подвергают термообработке при т-ре выше т-ры плавления ПМ для получения равномерного однородного покрытия, не содержащего точечных отверстий. Метод обеспечивает получение однородных покрытий, даже на изделиях чрезвычайно сложной конфигурации.

М. Баркова

9П242. Цистерны, футерованные поливинилхлоридом и стойкие к фосфорной кислоте. Weyermuller Gordon. Tankcars lined with PVC withstand phosphoric acid. «Chem. Process. (USA), 1960, 23, № 1, 55—57 (англ.).—Описано в общем виде решение проблемы нанесения покрытия поливинилхлоридного пластизоля на внутреннюю поверхность трех цистерн вместимостью каждая 3,6 $м^3$ и предназначенных для транспортировки в них фосфорной к-ты и ее кислых солей.

М. Гурарий

9П243. Применение текстурных покрытий на нагревателях. Chamberlain Albert. A textured finish used on space heaters. «Industr. Finish.», 1959, 36, № 2, 22—24, 26 (англ.).—Описан процесс подготовки поверхностей и нагревателей и его деталей и нанесение на них текстурных эмалевых покрытий (П) на основе модифицированных алкидных смол (I). Эти П бывают двух стандартных цветов — медного и светло-зеленого и представляют собой не морщинистые узорчатые П, а скорее П молоткового, чеканенного типа. Применение слабых р-рителей приводит к получению более крупных узоров, средних — к получению узоров среднего размера и сильных р-рителей — к получению тонких узоров. Эти текстурные покрытия являются однородными покрытиями, не зависящими от изменения технологии и условий их нанесения. Текстурные эмали на основе I с вязкостью 32 сек. применяют при 25°, распыляющем давл. 3,5 *кг/см²* и давлении на краску 1,4 *кг/см²*. После 5-минутного испарения р-рителей покрытия высушивают в течение 19 мин. при 171° в конвекционной газовой сушилке с косвенным обогревом; покрытия теплостойки до 232°. Топочные камеры нагревателей окрашивают отдельно, при помощи черной силиконовой эмали, теплостойкой при 482°.

Б. Шемякин

9П244. Придание декоративного вида изделиям из пластмасс. Rohr W. H. Applying decorative effects to molded plastics. «Industr. Finish.», 1959, **36**, **№ 1**, 22—26, 28, 30, 32, 34—35, 38, 40—42 (англ.).—Описаны процессы декоративной отделки готовых изделий из пластмасс, включающие произ-во печатных оттисков на изделиях, нанесение на них маркировки, эмблем и т. п. Эти процессы выполняются как вручную, так и при помощи оборудования для автоматич. окраски распылением, вакуум-металлизации и др. Декоративная отделка может быть одно- или многоцветной.

Б. Шемякин

9П245. Крупная лакокрасочная установка для нанесения покрытий обливанием, оборудованная аппаратурой для кондиционирования воздуха. Kinn John A. For finishing air conditioners giant flow coating system. «Paint Ind. Mag.», 1959, 74, № 12, 12, 14 (англ.).—

Описана лакокрасочная установка для нанесения покрытий обливанием, оборудованная аппаратурой для кондиционирования подогреваемого (в зимнее время) и фильтруемого воздуха, производительностью 6048 *м³/мин*.

Б. Шемякин

9П246. **Изготовление покрытий на металле из поливинилхлоридной пасты.** Фуруя Масаюки. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1959, 10, № 9, 340—349 (японск).—Листовой металл с покрытием из поливинилхлорида (ПВХ) является весьма перспективным конструкционным материалом. Для нанесения покрытия из ПВХ приготовляют пластизоль или пластигель, содержащий (в вес. ч.) 100 ПВХ, 40 триоктилфосфата, 35 эфира гликоля и алифатич. к-ты, 10 наполнителя и 3 стабилизатора. Для получения жесткого покрытия применяют следующий состав (в вес. ч.): 60 ПВХ (Джеон 121), 40 ПВХ (Джеон 106), 28 диоктилсебацината, 14 диоктиладипината, 14 тетраэтиленгликольгексоата, 1—2 наполнителя и 3 стабилизатора. Описана технология нанесения покрытий из ПВХ на листовой металл и указаны возможные области применения этих материалов.

В. Иоффе

9П247. **Автоматическая линия поточной окраски. Части 1, 2.** Fishlock D. J. Automatic transfer streamlines painting. Parts 1, 2. «Metalwork. Product.», 1959, 103, № 49, 1951—1956; № 50, 1995—2000 (англ.).—Описана новая линия окраски автомобильных кузовов с автоматич., электроуправляемой подвесной конвейерной системой. Производительность линии 72 кузова в час, одновременно может обрабатываться >850 кузовов. Приведены схемы и дано описание отдельных стадий процесса автоматич. поточной окраски.

Б. Шемякин

9П248. **Лакировка барабанов.** Sharpe E. E. V. Drum lacquer linings. «Packag. News», 1959, 6, № 10, 31—34 (англ.).—Для лакировки внутренней поверхности стальных барабанов применяются преимущественно лаки горячей сушки на основе фенольных и эпоксидных смол, а также поливинилхлоридные дисперсии. Рассмотрены требования, предъявляемые к лаковым покрытиям указанного типа, условия и способы (преимущественно распыление) их получения.

Б. Шемякин

9П249. **Применение технических вспомогательных средств и контрольно-измерительных приборов в процессе окраски.** Merz Otto. Die Verwendung technischer Hilfsmittel und Geräte für eine gute Lackierung. «Industrie — Lackier-Betrieb», 1960, 28, № 1, 6—11 (нем.).—Кратко изложены методы подготовки поверхности изделий из стали, древесины и пластмасс под окраску, а также методы контроля ее качества. Приведены примеры дефектов покрытий, вызванные несоблюдением надлежащей технологии этой подготовки.

Н. Гарденин

9П250. **Изменение цвета промышленных покрытий.** Schreiber Karl F. Color variation in industrial finishes. «Industr. Finish.», 1959, 36, № 2, 48, 50, 52, 54, 56, 58 (англ.).—Выбор краски или эмали по цвету образца или другим технич. условиям не гарантирует от возможных случайных изменений цвета окраски в процессе применения лакокрасочных материалов или получения цвета окраски, не соответствующего требовавшемуся. Обсуждены причины изменения цвета покрытий (разбавление и перемешивание краски или лака, способ их нанесения, условия сушки, влияние металлич. подложки, толщины пленок т. д.) и меры для достижения и сохранения правильного, однородного цвета окраски материалов, а также вопросы и условия стандартного сравнения цвета окраски.

Б. Шемякин

9П251. **О стабильности оттенков некоторых лакокрасочных покрытий.** Geret H. Nuancenbeständigkeit bestimmter Pigment-Bindemittel-Gemische. «Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1959, 25, № 12, 450—451 (нем.; рез. франц.).—Выдержкой образцов накрасок в различных условиях (темноте, на рассеянном свете и у окон, обращенных к югу) изучали стабильность оттенков покрытий из красок на основе некоторых синтетич. смол, алкидов и нитроцеллюлозы, пигментированных TiO_2 (рутил) с добавками органич. светопрочного пигмента или зеленой Cr_2O_3. Лучшую цветопрочность показали покрытия на основе метакриловой смолы, а также мочевинной смолы и нитроцеллюлозы, пластифицированных алкидной смолой, модифицированной кокосовым маслом. Последний вид покрытий имел также высокую цветопрочность при длительном испытании в естественных условиях.

Н. Гарденин

9П252. **Влагопроницаемость органических покрытий.** Kronstein Max, Rivera Julio, Abramski Herman, Weber Fred. Moisture permeability of organic coatings. «Paint and Varnish Product.», 1959, 49, № 13, 33—38, 96 (англ.).—Изучали влияние формы и размеров частиц нереакционноспособных пигментов (в частности, рутильной TiO_2) и наполнителей на свойства (в частности, влагопроницаемость) органич. покрытий. Описаны методика, условия и результаты испытаний. Установлено, что размер и форма пигментных частиц значительно влияют на плотность органич. пленок и, соответственно, на их влагопроницаемость. Так как испытания проводили в основном с нереакционноспособными пигментами, различная влагопроницаемость не могла явиться результатом хим. взаимодействия между связующим и пигментами, за исключением случая применения силиконизированного пигмента.

Б. Шемякин

9П253. **Действие УФ-лучей на синтетические смолы и краски и поглощение УФ-лучей УФ-абсорберами.** Giesen M. Die Wirkung der UV-Strahlen und ihre Absorption durch UV-Absorber bei Kunstharzen und Farbstoffen. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 12, 1245—1251 (нем.; рез. исп., англ., франц., русск.).—Кратко рассмотрены влияние УФ-лучей на деструкцию лакокрасочного покрытия и защитное действие УФ-абсорберов (АБ), вводимых в состав этих покрытий. Обсуждены требования, предъявляемые к АБ, условия их применения и даны характеристики наиболее употребительных АБ, в основном производных бензофенона, салициловой и коричной к-т. Результаты спектрофотометрич. измерений активности р-ров различных АБ, а также данные о светостойкости покрытий, содержащих различные АБ, показали, что активность АБ зависит не только от его природы, но и от среды, в которой он распределен.

Н. Гарденин

9П254. **Изменение цвета белого покрытия под действием дыма.** Sjollema F. Verkleuring van witte verven door rook. «Verfkroniek», 1959, 32, № 11, 452—456 (гол.; рез. англ., нем., франц.).—Быстрым способом имитирования условий экспозиции лакокрасочных покрытий в задымленной атмосфере является погружение испытуемой панели с нанесенным на нее покрытием на 5 мин. в 5%-ный спирт. р-р древесного (соснового) дегтя. Скорость изменения окраски в данном р-ре значительно выше скорости ее изменения при нахождении в атмосфере дыма. Установлено значительное изменение цвета окраски, наблюдавшееся при применении как хозяйственно-бытовых красок, так и красок для промышленных покрытий. Считают, что большинство лакокрасочных связующих (лаковые смолы и др.) даже после воздушной или горячей сушки можно рассматривать как хорошие р-рители смолистых продуктов, содержащихся в дыму тлеющих опилок или табака. Только немногие покрытия (напр., алкидномочевинные, нитроцеллюлозноалкидные, эпоксидные, отвержденные аминами, и полиметакрилатные) не изменяют цвета под действием такого дыма.

Установлена необыкновенная стойкость к действию дыма некоторых красок на основе эпоксидных смол. Б. Шемякин

9П255. Новые методы испытания лакокрасочных материалов и покрытий. Smith N. D. P., Orchard S. E. Linige neue Methoden der Prüfung von Anstrichen. «Dtsch. Farben-Z.», 1959, 13, № 12, 470—478 (нем.).—Кратко описаны некоторые современные методы и приборы для испытания лакокрасочных материалов и покрытий; определение вязкости ньютоновских и тиксотропных жидкостей при высокой скорости сдвига поршневым, капиллярным вискозиметром высокого давления и тиксотропных жидкостей при малых напряжениях сдвига ротационным вискозиметром с спец. бесподшипниковым и компенсированным ротором; определение розлива краски, нанесенной на стеклянную подложку, в процессе ее высыхания оптич. методом и методом отражения падающего стального шарика; приготовление образцов накрасок при помощи спец. центрифуги или автоматич. распылителя; пневматич. измеритель толщины свободной пленки; спектрофотометр для определения цветового тона покрытия; спец. прибор для исследования эластичности свободной пленки; исследование адгезии покрытий ультразвуковым и ультрацентробежным методами. Приведены схемы и фотоснимки приборов и указаны фирмы, их изготовляющие. Библ. 17 назв. Н. Г.

9П256. Определение 1,10-фенантролина методом УФ-спектрофотометрии. Secrest P. J., Pawley J. A., Lucchesi Claude A. Ultraviolet spectrophotometric determination of 1,10-phenanthroline. «Appl. Spectroscopy», 1959, 13, № 6, 141—143 (англ.).—За последние годы 1,10-фенантролин (I) находит все более широкое применение в лакокрасочной пром-сти в качестве сиккатива. Описан метод определения I, содержащегося в технич. I, основанный на измерении абсорбции спирт. р-ра технич. I при 323,5 *мμ* и 820 *мμ*. Полученные результаты хорошо согласуются с данными колориметрич. измерений. Точность определения описанным методом ~0,2%. Б. Шемякин

9П257. Химстойкость красок. Rabaté Jean-Louis. La résistance des peintures aux agents chimiques. «Techn. entretien», 1960, 11, № 1, 17—21 (франц.).—Отмечается, что прогресс современной химии и появление новых пленкообразующих в-в позволяют с успехом разрешать многочисленные проблемы защиты материалов против разрушительного действия различных коррозийных агентов. Приведен краткий обзор некоторых лакокрасочных материалов, пигментов, наполнителей и пленкообразующих в-в, противостоящих действию к-т и щелочей. Б. Шемякин

9П258. Об измерении оптических свойств белых пигментов. Lund E., Vial F. Zur Messung optischer Eigenschaften von Weißpigmenten. «Farbe und Lack», 1959, 65, № 12, 695—703 (нем.).—Обсуждены методы практич. определения коэф. рассеивания (*s*) и абсорбции (*k*) света белыми пигментами и содержащими их покрытиями. Методы основаны на фотометрич. измерениях оптич. свойств образцов накрасок с последующей обработкой результатов по ф-лам двухконстантной теории Kubelka и Switzer. Один из описанных методов (контрастный) включает измерение толщины слоя покрытия, а второй не требует этого измерения и особенно применим при серийных анализах. Библ. 12 назв. Н. Гарденин

9П259. Физические свойства и технические показатели пигментов. Herrmann Erwin. Pigmente — physikalische und anwendungstechnische Grundlagen. «Beckacite-Nachr.», 1959, 18, № 4, 102—115 (нем.).—Обсуждена зависимость между основными физ. свойствами органич. и неорганич. пигментов (размер и полидисперсность частиц, показатель преломления, абсорбция света, растворимость, электрич. заряд) и их эксплуатационно-технич. показателями (цвет, красящая сила, укрывистость, прозрачность, отражение ИК-лучей, смачиваемость, сублимация, миграция, оседание и всплываемость). Подробно рассмотрены вопросы реологии, светопрочности и погодостойкости, а также методы определения этих свойств. Библ. 23 назв. Н. Гарденин

9П260. Изучение токсичности силиконо-политетрафторэтиленового покрытия. Gangberg A. Etude de toxicité d'un revêtement mixte. Silicones-Polytétrafluoréthylène. «Ind. chim. belge», 1959, 24, № 12, 1486—1490 (франц.; рез. флам., англ., нем.).—Изучалась токсичность силиконо-политетрафторэтиленового покрытия, обладающего повышенной по сравнению с политетрафторэтиленовой прочностью сцепления с металлич. поверхностью. Приведены данные о токсичности, хим. и физиологич. свойствах кремнийорганич. смолы (КС), политетрафторэтилена (ПТФ), а также их смесь (СМ). Подробно рассмотрено поведение КС, ПТФ и СМ при повышенных т-рах. Установлено, что при обычных т-рах покрытия из СМ не являются токсичными, при повышенных т-рах возможно выделение токсичных продуктов. Для установления максимально допустимых для СМ т-р необходимо знать начальную т-ру термич. разложения СМ, а также входящих в ее состав КС и ПТФ. Т. Ренард

9П261. Факторы, влияющие на водопроницаемость битумных и силиконовых покрытий. Dolch W. L. Factors affecting the penetration by water of bituminous and silicone coatings. «Bull. Amer. Railway Engng Assoc.», 1959, 61, № 552, 195—208 (англ.).—С целью оценки водостойкости различных покрытий (П) по бетону определяли краевой угол смачивания (КУ) этих П водой и его изменения в процессе ускоренных климатич. испытаний (в везерометре). Установлено, что у силиконовых и каменноугольно-пековых П наблюдается в процессе испытаний падение КУ <90°, что свидетельствует о непригодности этих П для эксплуатации в атмосферных условиях. Лучшие результаты были получены для асфальтовых эмульсионных П, у которых КУ оставался >90° в течение 200—300 час. испытаний. К. Беляева

9П262. Контроль качества литографских красок. Stoessel Otto C. Quality control of litho inks. «Nat. Lithographer», 1959, 66, № 12, 36—39, 68 (англ.).—Перечислены показатели, определяющие качество литографских красок (цвет, степень дисперсности, липкость, консистенция, уд. вес, светопрочность, стабильность при хранении, скорость высыхания, непрозрачность и глянец). Обсуждены условия и методы определения этих показателей. Описаны применяемые для измерений приборы и инструменты и приведена карта для записи результатов испытания. Б. Шемякин

9П263. О способности к высыханию печатных красок. Fühler Wolfgang. Die Trocknungseigenschaften der Druckfarben. «Polygraph», 1959, 12, № 24, 1190—1192 (нем.).—Общие сведения о влиянии свойств компонентов краски, качества поверхности и влажности бумаги и т-ры сушки на процесс и скорость высыхания оттиска. Н. Гарденин

9П264. Приготовление смоляных кислот с высокой точкой плавления и их производных. Procédé de préparation d'acides résiniques à haut point de fusion, et de dérivés de ceux-ci. [Marcel Berthier]. Франц. пат. 1177531, 27.04.59.—Для получения полимеризованной канифоли (КФ) с высокой т-рой плавления обрабатывают при 150—250° (предпочтительно 200—220°) КФ, растворенную в легкой фракции петр. эфира, 0,5—3% (от веса КФ) перекиси или персоли (напр., персульфата К или пербората Na). Из готового продукта соли выделяют декантацией или горячим фильтрованием. Пример. В реакторе из нержавеющей стали расплавляют при умеренном нагреве 1000 *кг* канифоли, после

чего поднимают т-ру до 200° и вводят постепенно (в течение 4 час.) 10 *кг* персульфата К (в виде порошка), непрерывно перемешивая и поддерживая т-ру 200°. Прекращают перемешивание и нагревают еще час. Персульфат оседает на дно, смолу осторожно сливают. Т-ра плавления продукта повышается до 88°, при т-ре плавления исходного материала, равной 77°.
Ю. Васильев

9П265. **Непрерывный процесс получения алкилированных алкилолмочевинных смол.** Weldin Thomas D. Continuous process for preparing alkylated alkylol urea resins. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2849421, 26.08.58.—Непрерывный способ получения алкилированных алкилолмочевинных смол (АМС), лишенный недостатков, присущих общеизвестному пофазному способу получения таких смол, состоит в получении р-ра бутилированной мочевиноформальдегидной смолы в бутиловом спирте или других р-рителях. Процесс проводят при непрерывном введении в реакционный аппарат с одинаковой скоростью мочевины, алифатич. альдегида и одноатомного алифатич. спирта и непрерывном удалении воды и жидких АМС. Приведена и описана схема процесса, состоящего из четырех стадий (А, Б, В и Г), для каждой из которых применяется отдельная аппаратура. На стадии А бутанол, 50%-ный р-р формальдегида и мочевину загружают в котел и после полного растворения ингредиентов в р-р вводят 5%-ный р-р NaOH для доведения pH р-ра до 7—8 (предпочтительно до 7—7,2) и направляют смесь в верхнюю часть реакционного котла, снабженного конденсатором, в котором поддерживают т-ру ~90—95°; р-ция протекает в среднем за ~40 мин. В щел. среде образуется диметилолмочевина (ДММ) и ее бутиловый эфир (БЭ). В ходе процесса отгоняют воду и спирт, причем последний снова возвращают. Одновременно, образующийся продукт р-ции поступает непрерывно, с постоянной скоростью из нижней части реактора в верхнюю часть второго реакционного котла, снабженного теплообменником и конденсатором, причем к продукту р-ции до входа в этот котел добавляют р-р катализатора (37,5%-ный р-р монобутилфталата в бутиловом спирте). На стадии Б, состоящей в непрерывном циркулировании смеси через упомянутую аппаратуру в течение ~90 мин. при 93—96° и отгонке воды и спирта, снова возвращаемого в систему, ДММ и БЭ частично конденсируются и превращаются в смолу, а неполностью прореагировавший продукт непрерывно, с постоянной скоростью поступает из нижней части котла в верхнюю часть третьего реактора. На стадии В повторяется протекавший на стадии Б процесс, но проводится он уже при 100—105° в течение 90 мин., в результате чего наблюдается увеличение содержания смолы в реакционной смеси. На стадии Г повторяется процесс стадии В в течение ~30 мин. при 113—118° и по существу полностью заканчивается р-ция, в результате которой получается безводн. спирт. р-р, содержащий ~60% смолы. Процесс проводят при атмосферном давлении; его можно проводить не только в щел., но и в кислотной среде. Соотношение реагентов составляет 1,5—4 моля (предпочтительно 1,9—2,5) альдегида и 1,8—4 моля (предпочтительно 2,4—3,2) спирта на каждый моль мочевины. Число стадий процесса и, соответственно, число реакторов с вспомогательными аппаратами может изменяться. АМС пригодны для лаков, эмалей, пластмасс, пропиток, клеев и т. п.
Б. Шемякин

9П266. **Метод этерификации эпоксидных смол ненасыщенными кислотами.** Stoesser Wesley C., Sommerfield Edmund H., Surine William R. Method of esterifying epoxy resins with unsaturated acids. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2875165, 24.02.59.—Для предупреждения гелеобразования и потемнения этерифицируют эпоксидные смолы (ЭС) ненасыщ. монокарбоновыми к-тами высыхающих и полувысыхающих масел в присутствии очень небольших кол-в (следов) органич. внутрикомплексного соединения (ВС). В качестве ВС могут быть взяты Na-соль N,N-ди-(оксиэтил)-глицина, Na_3- или Na_4-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, Na-соли N-оксиэтилэтилендиаминтри-, N,N′-дибензилэтилендиаминди-, N-октадецилэтилендиаминтри- или этилендиаминдиуксусной к-ты, смеси указанных солей с триэтаноламином, соответствующие Li-, K-, NH_4-соли указанных к-т или их смеси. ВС вводят в кол-ве 0,002—1 вес.% (лучше 0,005—0,10%) от веса этерифицируемой ЭС. Пример: к смеси 150 *г* ЭС (продукт р-ции бисфенола А с эпихлоргидрином, эпоксиэквивалент 848), 100 *г* к-т дегидратированного касторового масла и 50 *г* ксилола прибавляют 0,3 *мл* 32%-ного р-ра (по весу) 2 ч. Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты и 1 ч. Na-соли N,N-ди-(оксиэтил)-глицине, нагревают до 255—260° и ведут р-цию в токе N_2. Выделяющуюся конденсационную воду собирают, когда ее кол-во приближается к теоретическому (~3,0 *г*); кислотное число (КЧ) достигает 2,36. При дальнейшем нагревании в течение 20 мин. снижают КЧ до 1,10, а в течение 1 часа до 0,72. Даже после дальнейшего нагревания (еще 1 час) лак не темнеет, гелеобразования не наблюдается. При проведении этой р-ции без ВС к моменту выделения 3 *г* воды продукт р-ции имеет КЧ 7,8, причем в течение последующих 2 час. нагревания КЧ понижается лишь до 1,6; при этом образуется темно-зеленый гель, нерастворимый в ксилоле и непригодный для лакокрасочных покрытий.
В. Мискинянц

9П267. **Получение высококачественных фенольных смол.** Симидзуя Итиро. Японск. пат. 447, 25.01.57.—1 моль 3-пентадецилфенола (I) конденсируют с 0,7 моля формальдегида при ~100° в присутствии небольшого кол-ва HCl. После удаления воды продукт конденсации нагревают до 130° в течение 30 мин. для получения фенолформальдегидной смолы с высокой механич. прочностью, растворимой в углеводородных р-рителях и высыхающих маслах. Вместо I могут быть применены фенол или крезол, содержащие I.
Р. Осповат

9П268. **Производство фенольных смол.** Каминака Миодзи, Наокава Хитоси [Сумитомо бэкурайто кабусики кайся]. Японск. пат. 1344, 23.2.1957.—Фенол и формальдегид или подобные им в-ва конденсируют в спирте (т. кип. 80—170°) при pH 2—9. Пример (в *г*): в р-цию вводят 300 фенола, 108 параформальдегида, 1 гексаметилентетрамина и 100 C_4H_9OH, образующуюся воду непрерывно удаляют. Когда вязкость р-ра возрастает настолько, что перемешивание становится невозможным, добавляют 75 C_4H_9OH и получают лак, который высыхает с образованием прочной пленки, обладающей хорошими электроизоляционными свойствами.
Р. Осповат

9П269. **Способ получения конденсационных продуктов.** Förster, Wolfgang. Process for the preparation of condensation products. [Reichhold Chemicals, Inc.]. Пат. США 2868768, 13.01.59.—Способ получения конденсационных продуктов эпоксидного типа, отверждающихся карбоновыми к-тами, отличается тем, что фенольные смолы новолачного типа (ФС), в которых 34—50% фенольных гидроокислов этерифицированы галоидуксусной к-той (при нагревании в щел. среде), реагируют в щел. р-ре с эпигалоидгидрином, взятым в кол-ве, эквивалентном содержанию свободных OH-групп. ФС получают нагреванием фенола или крезола с формальдегидом и кислотным катализатором в течение нескольких часов при т-ре кипения. Пример (в *г*): 100 фенола, 222 36%-ного р-ра формальдегида и 10 щавелевой к-ты нагревают до кипения 2—3 часа, избыток фенола отгоняют в вакууме и получают ~450 новолака. Последний растворяют в р-ре 284 NaOH в 3 *л* воды, нагревают р-р до 90° и постепенно

добавляют 144 хлоруксусной к-ты, растворенной в том же кол-ве воды. После 1 часа протекания р-ции добавляют при перемешивании 265 эпихлоргидрина при 60—75° и после добавления соляной к-ты отделяют смолу, промывают от щелочи и солей горячей водой и высушивают на водяной бане в вакууме. Р-р смолы после горячей сушки образует твердые, эластичные пленки. Б. Шемякин

9П270. **Алкидные смолы из трикарбоновых кислот и двухатомных спиртов.** Leary Robert F., Bowman Lewis W., Hawley Roger S. Alkyd resins produced from tricarboxylic acids and dibasic alcohols. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2860112, 11.11.58.—Трикарбоновую к-ту получают обработкой циклопентадиена вначале металлич. Na, затем CO_2 и последующим взаимодействием при 150—350° полученной дициклопентадиендикарбоновой к-ты (I) с ненасыщ. дикарбоновой к-той, напр., с малеиновой к-той или ее ангидридом. При нагревании I происходит ее деполимеризация и образуется циклопентадиенкарбоновая к-та. Если деполимеризацию проводить в присутствии малеиновой к-ты, то образуется бицикло-(2,2,1)-гептен-5,2,3,5-(или 6)-трикарбоновая к-та. При р-ции последней с гликолем (напр., пропилен-, триэтилен- или диэтиленгликолем, а также 2,3-бутандиолом) и небольшим кол-вом одноосновной ненасыщ. жирной к-ты образуется алкидная смола для лаков. Вместо I может быть взята монометил- или диметилдициклопентадиендикарбоновая к-та. Пример (в *г*): 110 (0,5 моля) I и 98 (1 моль) малеиновой к-ты растворяют в 400 *мл* безводн. ксилола, кипятят до разделения смеси на два слоя — светлый прозрачный верхний и коричневый нижний, после чего нагревают еще 15 мин., отделяют нижний слой и сушат в вакууме (остаточное давл. 10 *мм* рт. ст.) при т-ре <100° (предпочтительно 50°). 52,1 полученного продукта смешивают с 49,6 2,3-бутандиола (II) и 70,1 *г* жирной к-ты льняного масла, добавляют 30 *мл* бензола и 15 *мл* ксилола и нагревают при 108—150°. По мере удаления из реакционной смеси II (в виде азеотропа с водой) вводят дополнительное кол-во II и постепенно повышают т-ру, доводя ее в конце р-ции до 202°. Полученную алкидную смолу разбавляют углеводородным р-рителем до вязкости ~0,50 *пуаз*, р-р нагревают 10 час. при 203—212° (вязкость 0,85 *пуаз* и кислотное число 4,41) и используют для получения покрытий, высыхающих в отсутствие сиккатива. В. Мискинянц

9П271. **Алкидные смолы, их получение и композиции их с аминосмолами.** Petropoulos John C., Cadwell Leonard E. Alkyd resins, their preparation, and compositions thereof with amino-plast resins. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2860119, 11.11.58.—Алкидные смолы с улучшенными цветом, блеском, тепло- и хим. стойкостью, а также устойчивостью к загрязнению получают взаимодействием фталевой к-ты или ее ангидрида с многоатомным спиртом ф-лы $HOCH_2C(R)(R')CH_2OH$, где R — CH_2OH, алкил или арил; R′ — алкил или арил. Суммарное кол-во атомов С в R и R′ ⩾6. Могут быть взяты смеси многоатомных спиртов с результирующей функциональностью >2. Для получения композиций с ценными свойствами смешивают полученную алкидную смолу с термореактивной аминной смолой, предпочтительно модифицированной спиртом (меламино-, мочевино-, бензогуанаминоформальдегидной). Отношение аминная смола : алкидная смола 70 : 30—50 : 50 (для слоистых пластиков) и 30 : : 70—50 : 50 (для покрытий). Пример (в вес. ч.): 148,0 фталевого ангидрида, 34,0 пентаэритрита и 120,0 2-этил-2-бутил-1,3-пропандиола кипятят при ~235° до достижения кислотного числа ~10. Р-р полученной алкидной смолы в ксилоле (60% сухих в-в) имеет вязкость 34—36,2 *пуаз* и цвет <1 по Гарднеру. Смесь 70 алкидной смолы и 30 модифицированной бутанолом бензогуанаминформальдегидной смолы наносят на подложку, подвергают горячей сушке и получают твердую, немаркую эмаль, отличающуюся хорошим блеском и теплостойкостью, а также высокой стойкостью к действию хим. реагентов и органич. р-рителей. В. Мискинянц

9П272. **Получение реакционноспособных органосиланолов.** Kress Bernard H. Production of reactive organosilanols. [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2827474, 18.03.58.—Обладающие низким (<5000) мол. весом и высоким содержанием гидроксильных групп реакционноспособные органосиланолы (ОС) получают гидролизом р-ров замещ. органосиланов общей ф-лы R_nSiX_{4-n} (I) (R — алкил, арил или алкенил не выше C_{12}, X — галоид, алкокси-, арилокси-, ацилокси- или NH_2-группа, а *n* = 1 или 2) или их смесей в органич. р-рителе (ОР) (не смешивающимся с водой алифатич. кетоне или сложном эфире одноосновной алифатич. к-ты, содержащем ⩾5, но преимущественно ⩽10 атомов С и имеющем т. кип. <200°) водой в присутствии минер. к-ты (в случае, если X — галоид присутствие к-ты необязательно). I должен иметь среднее отношение R : Si 0,9—1,1 и X : Si ⩾2,75. Лучшие результаты получаются при *n* = 1. Присутствие I с *n* = = 3, а также с X = H нежелательно. Расход ОР 100—300 *мл/моль* I. Гидролиз проводят периодич. или непрерывным способом, при т-ре ⩽25° (преимущественно от 0° до 20°), при весовом соотношении органич. и водн. фаз 1 : (5—50), чаще всего 1 : (25—30); время гидролиза 15—30 мин. По окончании р-ции органич. слой отделяют, ОР отгоняют. Полученные ОС хорошо растворимы в обычных ОР, устойчивы при хранении в отсутствие щелочей, хорошо совмещаются с различными алкидными, меламинными и другими смолами, р-рами эфиров целлюлозы и т. д., образуя массы, отверждающиеся ниже 200° (обычно при 65—190°) в течение 10—90 мин.; применимы также для получения эмалей. Пример (в *г*): смесь 250 $C_6H_5SiCl_3$, 250 $C_2H_5SiCl_3$ и 500 *мл* бутилацетата гидролизуют перемешиванием с ~50 000 воды в течение 30 мин. при т-ре 4—10° и давл. 0,7 *ат*. Органич. слой отделяют и промывают водой. Аналогично ведут гидролиз других I в присутствии иных ОР. Р-р ОС смешивают с 630 алкидной смолы, взятой в виде 60%-ного р-ра в ксилоле, приготовленной нагреванием смеси 880 кокосового масла, 1100 фталевого ангидрида, 28 малеинового ангидрида и 684 глицерина в присутствии нафтената Ca. Отгоняют бутилацетат и кипятят массу 2 часа. Полученная смола образует прозрачную пленку на стеклянной пластинке при нагревании до 350° в течение 5 мин. Приведен ряд аналогичных примеров. Даны схемы установок для гидролиза I. Н. Майер

9П273. **Полимеризующиеся составы.** Abbotson William, Coffey David Hay, Hurd Reginald, Phillipson John Maddison, Vickers Edward Jervis. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 221267, 9.01.58.—Полимеризующиеся составы для покрытий по легким металлам, стали, дереву и т. д., наносимые распылением или кистью и высыхающие без катализаторов (КТ) при 60—120°, а в присутствии КТ в зависимости от их активности при 20° и выше, содержат (в вес. ч.) 100 сополимера (СП) винилацетата с небольшим кол-вом ненасыщ. карбоновой к-ты (напр., метакриловой), 5—100 полиэпоксидного соединения, р-ритель, высокомолекулярный пластификатор (ВП) в кол-ве 100 на 100 СП и КТ. В качестве ВП используют жидкий смешанный полиэфир, получаемый конденсацией гликоля, алифатич. дикарбоновой и ароматич. (можно и алифатич.) монокарбоновой к-т или их смесей. Пример (в вес. ч.): в шаровой мельнице перетирают 10 полипропиленадипината, модифицированного бензойной к-той, 100 рутильной двуокиси титана, 30 ксилола и 30 бутанола. Для получения лака к 8,5 полученной пасты добавляют 13,3 р-ра СП, 2,3 диглицидного эфира и 0,6 ди-

этилентриамина. Р-р СП получают при введении смеси, содержащей 5 азобисизобутиронитрила (I), 166,25 винилацетата и 8,75 кротоновой к-ты, 70 кипящего толуола в течение 5 час. Через 4 часа после начала добавления мономера вводят 30 толуола, а к концу процесса добавляют 1 I. Р-р перемешивают 12 час. при 110° и получают прозрачную бесцветную вязкую жидкость. После распыления лака на металл и сушки его в течение 45 мин. при 120° образуется покрытие, обладающее хорошими глянцем, адгезией, прочностью и хим. стойкостью. Составы могут быть пигментированы, напр. двуокисью титана, окисями железа и другими пигментами. Б. Шемякин

9П274. Жидкие диеновые полимеры без запаха. Guth Eugene D., Fox Homer M. Odor-free liquid conjugated diene polymers. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2863786, 9.12.58.—Жидкие полимеры (П) диеновых углеводородов (ДУ) с сопряженными двойными связями (напр. бутадиена, изопрена, пиперилена и т. п. до C_8 включительно) или сополимеры ДУ с олефинами (напр., 1,3-бутадиена и стирола) смешивают с гидразином (I) или его производными (этил- или метилгидразином). Эта композиция не имеет запаха ни П, ни гидразина и пригодна для произ-ва лаков и красок. Лак готовят смешением (в вес. ч.) 100 П (средний мол. в. 500—5000, вязкость 100—6000 сек. по Сейболту при 37,8°), 0,02—2 (предпочтительно 0,02—0,2) I, 25—400 разбавителя (напр., углеводородов каменноугольного дегтя, нефтяных дистиллятов, терпенитинных фракций и т. п.) и 0,2—3 вес. ч. сиккатива и нагреванием смеси при 93—120° до получения гомог. массы. Лак наносят на металл, дерево и другие субстраты кистью, распылением и т. д. и сушат при 93—260° (предпочтительно 150—260°) в течение 5—90 мин. (обычно <60 мин.). Пример (в вес. ч.): 100 жидкого П 1,3-бутадиена (РЖХим, 1955, № 18, 41616) (без р-рителя вязкость 1500 сек. по Сейболту при 37,8°) смешивают со 100 уайт-спирта и сиккативом (0,8 нафтената кобальта, 0,8 нафтената марганца и 0,4 нафтената свинца) и перемешивают до получения гомогенного р-ра, после чего смесь делят на 4 части. К трем частям добавляют гидразин в кол-ве (соответственно) 0,1, 0,2 и 2 на 100 жидкого полибутадиена. К 4-й части гидразина не добавляют. Кусочки дерева красят каждым из полученных лаков. Образцы помещают в отдельные закрытые сосуды на 24 час. для просушки в воздухе и затем в закрытые трубки, чтобы дать запаху сконцентрироваться. Эту операцию повторяют несколько раз, пока все образцы полностью не просохнут. Через каждые 24 часа три отдельных испытателя определяют интенсивность запаха каждого образца. Образец, не содержащий гидразина, имеет неприятный запах, в то время как остальные запаха не имеют. Л. Титкова

9П275. Процесс получения высыхающего углеводородного масла сополимеризацией бутадиена и стирола. Jaros Stanley E., Nelson Joseph F. Process for preparing hydrocarbon drying oil product by co-polymerizing a butadiene and styrene. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2849510, 26.08.58.—Непрерывный процесс получения высыхающего масла сополимеризацией (СП) (в вес. ч.) 50—100 (предпочтительно 75—85) бутадиена и 50—0 (предпочтительно 25—15) стирола в присутствии 0,6—8 (предпочтительно 1—5) тонкоизмельченного щел. металла (Li, Na, K, Cs, Rb) (катализатор) и 1—100 (предпочтительно 5—50) эфира (модификатор), содержащего 2—8 атомов C (алкилэфира или циклич. эфира, в котором атомы O разделены не менее чем двумя атомами C), в среде 5—300 (предпочтительно 200—300) инертного углеводородного разбавителя с т. кип. 150—200°, обеспечивающий 100%-ную конверсию мономеров, отличается проведением СП в 2—5 (предпочтительно 3) стадий, следующих непрерывно одна за другой. Для проведения непрерывного многостадийного процесса СП, каждая последующая стадия которого является непосредственным продолжением предыдущей, используют либо один реактор, разделенный на несколько зон, число которых соответствует числу стадий процесса, либо отдельный реактор для каждой стадии. Условия проведения р-ции в каждой последующей стадии отличны от предыдущих, напр., если 1-ю стадию процесса проводят при 45—95° (предпочтительно 45—75°), то 2-ю и последующие — при 55—105°. Кроме того, во 2-ю и последующие стадии могут быть введены дополнительные кол-ва катализатора или изопропиловый спирт для активации катализатора, не использованного в предыдущей зоне р-ции. Процесс начинается с загрузки порции реакционной смеси указанного выше состава в первую зону р-ции (или в первый реактор) и полимеризации ее. По достижением степени конверсии 40—80% (предпочтительно 40—60%) начинаются непрерывные подача исходной реакционной смеси в 1-ю зону и передвижение форполимера из 1-й зоны во 2-ю и затем в 3-ю. В 3-й зоне получается продукт, содержащий 100% полимера. Приведены схемы процесса и реакторов (на одну и три стадии). М. Ваньян

9П276. 2,5-эндометилен-Δ^3-тетрагидробензилакрилат и его полимеры. Biletch Harry. 2,5-endomethylene-Δ^3-tetrahydrobenzyl acrylate and polymers thereof. [Interchemical Corp.]. Пат. США 2838479, 10.06.58.—Взаимодействием этилакрилата (I) с 2,5-эндометилен-Δ^3-тетрагидробензиловым спиртом (II) получают 2,5-эндометилен-Δ^3-тетрагидробензилакрилат (III), который в дальнейшем полимеризуют или сополимеризуют с другими мономерами, напр. с бутилакрилатом. Пример (в *г*): 200 I, 124 II, 3,4 тетра-*н*-бутилтитаната и 2,2 гидрохинона нагревают с обратным холодильником до тех пор, пока т-ра паров в верхней части холодильника не понизится до 77,5° (т-ра кипения азеотропной смеси I и этанола). Продолжая нагревание, отгоняют азеотропную смесь I и этанола до тех пор, пока т-ра в верхней части холодильника не начнет повышаться. Избыток I отгоняют при 100°, продукт очищают и получают III, т. кип. 78°/2—5 *мм*, выход 92%, d_{25} 1,026, $n^{25}D$ 1,4826. К смеси 17,8 III, 0,205 азобисизобутиронитрила, 38,5 CCl_4 прибавляют C_6H_6 до объема 125 *мл*, нагревают 2 часа с обратным холодильником (при 80—82°) в атмосфере CO_2 и получают полимер (выход 90%), растворимый в смеси C_6H_6-CCl_4, но нерастворимый в CH_3OH. Нанося р-р полимера на сталь и подвергая покрытие горячей сушке (177°, 30 мин.), получают пленку, характеризующуюся хорошей стойкостью к действию ряда р-рителей, напр., ксилола и этилацетата. В. Мискинянц

9П277. Способ получения сополимеров винилового эфира, углеводорода с сопряженными двойными связями и ненасыщенного мономера с двойными связями. Christenson Roger M. Method of preparing interpolymers of a vinyl ester, a conjugated diene hydrocarbon, and an ethylenically unsaturated monomer, and product thereof. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2861050, 18.11.58.—Термоотверждающиеся, растворимые в ксилоле некаучукоподобные продукты получают сополимеризацией 20—50% винилового эфира жирной к-ты (ВЭ), 10—40% углеводорода с сопряженными двойными связями и 20—50% мономера, содержащего двойные связи. Пример (в ч.): 20 виниловых эфиров жирных к-т соевого масла, 60 винилхлорида и 20 бутадиена нагревают в бомбе 15 час. при 75° в присутствии 4 перекиси бензоила. Вязкость р-ра полученного сополимера в ксилоле при содержании сухих в-в 49,8% 0,50 *пуаз;* нерастворимость пленок, полученных из этого р-ра, достигается в результате действия света или нагревания. Продукт сополимеризации равных по весу кол-в ВЭ, стирола и бутадиена, полученный в присутствии 1,66% гидроперекиси кумола (16 час. при 135°), имеет вязкость 3,40 *пуаз* при

содержании сухих в-в в р-ре 49,6%. При нанесении указанных р-ров (в них могут быть введены сиккативы и пигменты) на стекло и сушке их в течение 1 часа при 150° образуются пленки, стойкие к действию щелочей и имеющие твердость 26 (по маятнику Сварда). Вместо стирола могут быть взяты винилтолуол или α-метилстирол. Описан также сополимер ВЭ, винилтолуола и изопрена. В. Мискинянц

9П278. **Виниловые смолы, применяемые в виде растворов.** Rowland George P., Jr, Piloni Robert A. Vinyl resine for application as solvent solutions. [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2849422, 26.08.58.—Винилхлоридные смолы, растворимые в ароматич. углеводородах и совместимые с алкидными смолами, получают сополимеризацией смеси, содержащей 55—75% винилхлорида (I), 14—35% диэфира и 5—10% моноэфира малеиновой, хлормалеиновой или фумаровой к-т и насыщ. спирта или смеси эфиров указанного типа (диэфир содержит 6—24 атома С, моноэфир 5—14 атомов С) и 1—6,5% винилгалоида, трудно сополимеризующегося с I. Полученные смолы характеризуются хорошей адгезией к металлам. Пример (в ч.): 120 воды, 42 I, 13 технич. дибутилмалеата (содержащего 4—50% дибутилфумарата), 5 монобутилмалеата, 0,5 желатины, 4 аллилхлорида и 1 перекиси бензоила нагревают при перемешивании 24 часа при 65°. Из полученной суспензии отфильтровывают смолу, которую затем промывают и сушат. 35%-ный р-р смолы в метилэтилкетоне прозрачен. Получаемые указанным методом смолы применяются для произ-ва лаков, красок, клеев и других материалов, характеризующихся высокой адгезией к металлам. В. Мискинянц

9П279. **Сополимеры винилгалоидов, ненасыщенных сложных эфиров и полиглицидных эфиров.** Christenson Roger M. Interpolymers of vinyl halides ethylenically unsaturated esters and glycidyl polyethers. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2882251, 14.04.59.—Растворимая в ксилоле смола (СМ) является сополимером 5—80 вес.% винилхлорида (ВХ), 34—76 вес. % сложного винилового эфира (ВЭ) (напр., винилацетата, этил-, метил-, бутил- и изобутилакрилата, метил-, этил- и пропилметакрилата, винилпропионата, винилбутирата, винилизобутирата, аллилацетата и др.) и 10—46 вес. % полиглицидного эфира (ПЭ), полученного из эпоксидной смолы и жирной к-ты быстросохнущего масла (соевого или льняного), содержащей в молекуле 18 атомов С и бóльшее кол-во двойных связей. СМ получают нагреванием вышеуказанной смеси в присутствии органич. перекисей. Пленки из СМ отличаются высокой хим. стойкостью и применяются как декоративные или защитные покрытия. Пример (в *г*) 500 смолы Эпон (60) (эпоксиэквивалент 450—525, т. пл. 64—76°), 500 жирных к-т соевого масла и ксилол нагревают 6 час. при 100° и после разбавления до содержания 49,9 вес.% сухого в-ва получают ПЭ с вязкостью 0,50—0,65 *пуаз*, цветом (по Гарднеру) 10—11 и кислотным числом 4. Смесь, содержащую 20 полученного ПЭ, 30 винилацетата, 10 винилхлорида и 0,75 перекиси бензолила, нагревают 15 час. при 75°, после чего избыток мономеров отгоняют, а продукт разбавляют ксилолом до содержания 45,4% сухих в-в (вязкостью 3,70—4,00 *пуаз*, цвет 10—11) и используют для получения пленок, имеющих твердость на стекле 20, на стали 16; эластичность 20; щелочестойкость 48 час. Д. Брандз

9П280. **Сополимеры аллилоксиалканолов, низших алкеновых кислот и алкилалкеноатов и способ их изготовления.** Gaylord Norman G. Addition copolymers of allyloxyalkanols, lower alkenoic acids, and alkyl lower alkenoates, and method of making. [Interchemical Corp.]. Пат. США 2853462, 23.09.58.—Смолы получают сополимеризацией (в вес. ч.) 5—30 аллилоксиалканолов ф-лы $CH_2{=}CHCH_2O(CH_2)_nOH$ ($n = 2$—20), 5—15 акриловой (I) или метакриловой к-ты (II) и 100 эфира ф-лы $CH_2{=}C(R)C({=}O)OR'$ (R — H или CH_3 и R′ — алкил с 1—8 атомами С); в качестве последнего компонента можно применять смесь эфиров I и II в соотношении 75 : 25 — 25 : 75. Сополимеризацию проводят в присутствии катализаторов радикального типа. Описываемые смолы применяют в композиции с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами (соответственно соотношения 5—60 : 95—40). Такие композиции в виде р-ров в бензоле, толуоле, бутилацетате, простых эфирах гликолей и других р-рителях применяют в качестве покровных лаков. Пример (в *г*): в реактор помещают 38 аллилоксиэтанола в 124 ксилола и из капельной воронки в течение 4 час. вводят р-р 70 метилметакрилата, 130 бутилакрилата, 10 метакриловой к-ты и 4,96 перекиси бензоила в 124 ксилола. Т-ру реакционной смеси при этом поддерживают на уровне 80°. После полного совмещения компонентов р-р перемешивают при этой т-ре дополнительно 8 час., после чего нагрев продолжают при 150° 30 мин. при атмосферном давлении и 30 мин. в вакууме с остаточным давл. 2 *мм* рт. ст. Конверсия мономеров в этих условиях составляет 98%. Полученный р-р совмещают с термореактивной меламиноформальдегидной смолой (из расчета получения соотношения указанных смол соответственно 6 : 4). Пленка, нанесенная из такого р-ра на стальную пластинку, после отверждения в течение 30 мин. при 177° обладает твердостью и эластичностью. А. Петрашко

9П281. **Связующее на основе ненасыщенного полиэфира, модифицированного диизоцианатом, и поливинилхлорида.** Parker John A. Binder of diisocyanate modified unsaturated polyester and vinyl chloride polymer and method of preparing same. [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2888433, 26.05.59.—Связующее для покрытий по дереву представляет собой смесь 30—75% (лучше 50%) ненасыщ. полиэфира, модифицированного диизоцианатом, и 70—25% (лучше 50%) поливинилхлорида. Полиэфир получают конденсацией насыщ. гликоля с 4 атомами С (напр., 1,4-бутандиола) со смесью насыщ. дикарбоновой к-ты с 6—10 атомами С (напр., адипиновой) и ненасыщ. дикарбоновой к-ты с числом атомов С > 8 (напр., тетрагидрофталевой); указанные к-ты применяются в мол. соотношении ~2 : 1. Кислотное число (КЧ) полиэфира 2—15 (обычно 4—6) и гидроксильное число 20—55 (обычно 30—40). Для модифицирования полиэфира применяют 2,4-толуилендиизоцианат, а также 4,4′-дифенилдиизоцианат, 4,4′-дифениленметандиизоцианат и др. Для р-ции с полиэфиром диизоцианат применяют в кол-ве 0,6—0,9 *экв* на 1 *экв* полиэфира. Их смешивание производят при 100—150°. Композицию для покрытий получают, смешивая 85—25% вышеуказанного связующего с 15—75% наполнителя (древесные опилки, асбестовое волокно, мел, глина, SiO_2 и др.). Композиция может содержать также пластификаторы (трикрезилфосфат, дибутилфталат, *м*-алкилтолуолсульфонамид и др.), а также стабилизаторы и антиоксиданты (гидрохинон, *п*-фенил-α-нафтиламин и др.). Отверждение композиции проводят при 99—135° с использованием в качестве ускорителей отверждения соединений, содержащих диэтилдитиокарбамат, дифенилгуанидин, тетраэтилтиурамдисульфид и др.). Пример (в вес. ч.): в колбу помещают 643 (7,14 моля, избыток 19%) 1,4-бутандиола и, пропуская через него сухой CO_2 со скоростью 0,3 *дм³/мин*, нагревают до 80°. К нагретому гликолю добавляют 304,3 (2 моля) тетрагидрофталевого ангидрида (добавление производят медленно, с таким расчетом, чтобы не происходило значительного падения т-ры реакционной смеси). Перемешивание смеси продолжают до получения однородного р-ра, в который затем медленно вводят 584,8 (4 моля) адипиновой к-ты. После полного введения к-ты т-ру смеси поднимают за 30 мин. до 145°

и, не прекращая подачи CO_2, выдерживают при этой т-ре 1 час (при этом наблюдается выделение воды). Т-ру смеси поднимают до 200° (90 мин.) и выдерживают в этих условиях до тех пор, пока КЧ не достигнет 30 ± 2 (~400 мин.). Затем скорость подачи CO_2 увеличивают до 2,5 *дм³/мин* и т-ру поднимают до 230° (60 мин.), выдерживают на этом уровне 200 мин. и повышают до 245° (60 мин.) при одновременном увеличении скорости подачи CO_2 до 3,5 *дм³/мин*. При 245° продукт р-ции выдерживают, пока КЭ не снизится до 3—6. Гидроксильное число конечного продукта 27. Полученный полиэфир охлаждают. К 2500 полиэфира при перемешивании добавляют 110,2 вес. ч. 2,4-толуилидендиизоцианата, поддерживая т-ру 127°. После полного введения диизоцианата смесь перемешивают 30 мин. и полученную вязкую жидкость нагревают в печи при 105° в течение 12 час. до начала гелеобразования. Покровную композицию получают, смешивая 265 модифицированного полиэфира, 265 поливинилхлорида, 47 трикрезилфосфата, 353 измельченного известняка, 180 минер. наполнителя, 132 древесных опилок, 4 стеариновой к-ты, 8 церезина, 6 кислого сульфата Na на глине, 8 меркаптобензотиазола, 0,4 диметилдитиокарбамата Cu, 6 серы, 8 алкилфенолсульфида, 16 ZnO и 100 TiO_2. А. Петрашко

9П282. **Модифицированные алкидные смолы.** Chapin Earl C. Modified alkyd resins. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2862898, 2.12.58.—Модифицированную высыхающим маслом алкидную смолу, кислотные компоненты которой не имеют алифатич. ненасыщенности, модифицируют смесью мономеров, содержащих двойные связи при 180—250° в инертном органич. р-рителе. Весовое отношение мономеров и модифицированной смолы варьируют в пределах от 2 : 1 до 1 : 5. В качестве мономеров применяют стирол и его производные, их смеси и нитрилы, напр. нитрил акриловой или метакриловой к-ты. Весовое отношение стиролов к нитрилам 19 : 1—1 : 19. Продолжительность р-ции 15—60 мин., давл. 10—50 *ат*. Пример (в вес. ч.): 288 соевого масла, 76 дегидратированного касторового масла, 80 пентаэритрита и 0,08 $Ca(OH)_2$ смешивают и нагревают 45 мин. при 260°, удаляя конденсационную воду. Прибавляют 118 фталевого ангидрида и нагревают смесь 2 часа при 260°; продукт разбавляют ксилолом до 60%-ного содержания сухих в-в. Полученный р-р алкидной смолы, модифицированной соевым и дегидратированным касторовым маслами, имеет кислотное число 9—11 и вязкость 0,50—0,65 *пуаз*. 1,67 полученного р-ра, 0,7 стирола, 0,3 нитрила акриловой к-ты и 0,67 ксилола нагревают при 180° и давл. 15 *ат* ~30 мин. Продукт содержит ~58% сухих в-в, имеет вязкость 46,3—62,0 *пуаз* и высыхает до отлипа через 10 мин. Полученная пленка после полного высыхания при 20° имеет хороший глянец и обладает стойкостью к действию органич. р-рителей и погоды. В. Мискинянц

9П283. **Электроизоляционные материалы (поливинилацеталевые смолы).** Такэмура Хатао, Окияма Кэйити [Токё Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 9582, 9.11.56.—Смесь, состоящую (в вес. ч.) из 10 поливинилацеталевой смолы, 82,5 *м*-крезола, 32,5 сольвент-нафты и 1,5 дифенилметандиизоцианата (I), наносят на хорошо промытую медную проволоку при 250° и после сушки получают покрытие с высокими теплостойкостью и электрич. прочностью. Вместо I могут быть использованы тетраметилен- или толуилендиизоцианаты. Р. Основат

9П284. **Улучшение составов для покрытий, содержащих перфторалкильные соединения.** Geen Henry C. Improvements in or relating to Surface coating compositions containing perfluoroalkyl compounds. [Simoniz Co.]. Австрал. пат. 214868, 29.11.56.—Состав для покрытий, способный высыхать с образованием непрерывной глянцевой пленки и имеющий улучшенный розлив, содержит 50—75% водн. дисперсии пластифицированного полистирола (ПС) с размером частиц диам. <0,03 μ и мол. в. 150 000—200 000, 10—20% водн. дисперсии окисленного полиэтилена (ПЭ) со средним мол. в. ~2000, т. пл. 96—98°, числом омыления и кислотным числом 14—17, 15—30% щел. р-ра дисперсии шеллака (Ш) и небольшое кол-во (обычно ~0,0025%, но может быть и больше) фторалкильного соединения (ФС), содержащего атомы F непосредственно у атомов C, напр. соединение типа $(C_aX'_{2a+1})_fZ$, где $a > 6$ (преимущественно 7—12), X' — H или F, группа $C_aX'_{2a+1}$ содержит > 55% (по весу) F, f имеет значение 1—8, z представляет собой группу, обеспечивающую растворимость в воде. Приведены примеры различных ФС. Пример (в ч.): к смеси, содержащей 8000 36%-ной водн. дисперсии ПС, 192 трибутоксиэтилфосфата и 240 дибутилфталата, добавляют 2,7 ч. ФС. Состав ~39% конц-ии разбавляют двумя объемами мягкой воды, с доведением конц-ии до ~13%. Второй состав приготовляют смешением 110 ПЭ, 22 олеиновой к-ты и 22 морфолина; состав расплавляют и вливают в 846 воды при 49° и перемешивании до полного эмульгирования. Третий состав получают диспергированием 450 Ш в р-ре, состоящем из 54 пентагидрата тетрабората натрия (5 молей буры) в 3696 воды с т-рой 49°. Эти три состава смешивают в соотношении (по объему) 60 ч. первого, 10 ч. второго и 30 ч. третьего. ФС добавляют в начале процесса к дисперсии пластифицированного ПС в кол-ве ~0,01% от веса готового состава. Б. Шемякин

9П285. **Получение берлинской лазури из цианистого кальция.** Тэраниси Мунэхару. Японск. пат. 436, 5.02.59.—100 *г* $Ca(CN)_2$ растворяют в 500 *г* воды. Р-р фильтруют и добавляют в него сначала р-р 40 *г* $FeSO_4$ и 10 *г* Na_2SO_4 в 200 *г* воды, а затем р-р 30 *г* Na_2CO_3 в 30 *г* воды. Осадок отделяют и нагревают до 80° с р-ром 60 *г* $FeSO_4$, 30 *г* KCl и 20 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 400 *г* воды. Выпавшую массу окисляют р-ром 20 *г* H_2SO_4 и 5 *г* $NaClO_3$ в 50 *г* воды. Получают 42 *г* берлинской лазури. Н. Прыткова

9П286. **Предварительная обработка диспергируемых пигментов и подготовка их поверхности в соответствии с их дальнейшим использованием (для пропитки, живописи, чернил, пластмасс, каучука).** Préparation de pigments prédispersés, et modification de leur état de surface, en vue de leur utilisation dans les enduits, peintures, encres, matières plastiques, caoutchouc [Louis Marion]. Франц. пат. 1157560, 30.05.58.—Способ обработки пигментов (П) в процессе их изготовления, обеспечивающий при сохранении размеров частиц П возможность их легкого диспергирования в вязких, пластич. неводн. средах, состоит во введении в водн. суспензии или пасты П небольшого кол-ва р-ра мыла жирных или нафтеновых к-т или, в случае нейтр. или кислого пигмента, р-ра металлич. соли, и последующей пропитке П стабильным органич. продуктом, нелетучим или слаболетучим при комнатной т-ре, не реагирующим с П, выбранным из группы в-в, входящих в состав композиции, в которой П в дальнейшем будет использован, напр. соевым или касторовым маслами, эмульсиями воска, неомыляемыми смолами и др. Обе операции могут быть объединены применением для эмульгирования указанного органич. продукта аммиачного мыла. Для П, получаемых обжигом (напр., TiO_2), рекомендуется применять покрытие частиц его другим П, устраняющим агломерацию основного П в процессе обжига и облегчающим его смачивание при употреблении. Напр., в водн. суспензию или пасту сажи добавляют 3% нафтеновой к-ты, предварительно омыленной аммиачным р-ром. Вводя в смесь при перемешивании водн. р-р ацетата Pb, получают осадок нафтената Pb. Р-ция проводится на холоду или при нагревании до 30—50°. Сажа адсорби-

рует нафтенат Pb и становится гидрофобной. В суспензию при сильном перемешивании добавляют 25%-ную эмульсию латекса. Пигмент адсорбирует твердый компонент эмульсии и отделяется от дисперсии. Ю. Васильев

9П287. **Окрашивание прозрачных материалов.** Perfectionnements apportés à la coloration des corps transparents [Louis Ulmer]. Франц. пат. 1159288, 25.06.58.—Стойкое к нагреванию цветное покрытие для прозрачных материалов (напр., стекла) получают, распыляя с помощью пистолета смесь из углеводорода, смолы, р-рителя, красителя и сиккатива. Для получения красного покрытия, напр., берут (в вес. ч.) 30 толуола, 500 тестообразной смолы, смесь р-рителей, содержащую 130 спирта, 130 толуола и 160 уайт-спирта, 5 красного красителя «Органоль» и 45 сиккатива. Ю. Васильев

9П288. **Защитное антикоррозийное покрытие из поливинилхлорида.** Zajíček Ladislav, Štěpánek Emil, Krompolc Karel, Hnilica Zdeněk, Kunc Leopold, Rácz Jozef, Jerguš Jozef, Bicek Dušan, Klempa Štefan. Ochranný antikorosní nátěr z polyvinylchloridu. Чехосл. пат. 87803, 15.11.58.—Покрытие, состоящее из 3 слоев, получают нанесением на очищ. и обезжиренный металл сначала основного грунтовочного состава, содержащего хлоркаучук, хлорированный дифенил, титановые белила, толуол и метилэтилкетон, затем состава для среднего связывающего слоя, содержащего перхлорвиниловую смолу, бутадиенакрилонитрильный каучук, титановые белила, толуол и метилэтилкетон и, наконец, третьего состава для защитного покрытия, содержащего перхлорвиниловую смолу, толуол и метилэтилкетон. Покрытие отличается хим. стойкостью и может работать при т-рах до 70°. Для временной защиты материалов от хим. воздействий и коррозии могут применяться два последних слоя. В. Деулин

9П289. **Композиции на основе эфиров жирных кислот.** McNabb John W. Vinylate fatty acid esters. [American Can Co., Kienle and Co.]. Пат. США 2877195, 10.03.59.—Покровные композиции получают совместной полимеризацией ненасыщ. полиэфиров (ПЭ) с эфирами (метиловым, *н*-бутиловым и др.) акриловой и метакриловой к-т в присутствии перекисных катализаторов. ПЭ получают взаимодействием эпоксидных смол с мол. в. 850—2500 (напр., продуктов конденсации диоксидифенилпропана (I) и др. фенолов или многоатомных спиртов с эпихлоргидрином (II) или др. эпоксисодержащими мономерами) с одноосновными ненасыщ. жирными к-тами ойтисикового, тунгового, дегидратированного касторового масел (III) (число атомов С в к-тах 12—22); к-ты применяют из расчета 1 карбоксильная группа на 1 ОН-группу эпоксидной смолы. Пример (в ч.) 696 эпоксидного полиэфира, полученного конденсацией I со II, с мол. в. 1400—1600, т. пл. 97—103° (по методу Дюрана) и эпоксиэквивалентом 905—985 нагревают с 1120 к-т III при 245° в атмосфере инертного газа, пока кислотное число (КЧ) продукта р-ции не достигнет постоянной величины (~4 часа). Выделяющуюся в процессе р-ции воду удаляют. Охлажд. полиэфир имеет КЧ 30, вязкость 46,3—62 *пуаз*, коэф. рефракции 1,5250. 750 полученного полиэфира растворяют в 1500 инертного р-рителя и р-р нагревают до 100°. В р-р в течение 2,5 час. по каплям вводят смесь 375 метилметакрилата, 37,5 α-пинина и 11,25 перекиси ди-*трет*-бутила, поддерживая т-ру 97—100°. После полного совмещения компонентов реакционную смесь нагревают при этой т-ре 11 час. Не вошедший в р-цию метилметакрилат удаляют дистилляцией и р-р охлаждают до комнатной т-ры. Конц-ия р-ра 44%, вязкость 10,7 *пуаз* и КЧ 16,8. Описываемые композиции применяют для нанесения покрытий на металлич. поверхности. Пленки обладают хорошей эластичностью, адгезией, устойчивостью к действию воды, ее паров и щелочей. А. Петрашко

9П290. **Комплексные соединения порфиразинов с металлами, обладающие сиккативным действием по отношению к маслам и олифам.** Kaufmann Hans P. Metall-Komplexsalze von Porphyrazinen mit sikkativierender Wirkung auf Öle, Firnisse u. dgl. Пат. ФРГ 1034794, 31.12.58.—Применяя при получении комплексных соединений (КС) порфиразина с металлами металлсодержащие отходы, в частности шламм (ШЛ), образующийся в произ-ве литопона и содержащий 30% Mn, 15% Fe, 3,7% Co, 1% Pb и в небольших кол-вах Zn, Mg, Ca, получают КС, обладающие способностью ускорять процесс высыхания масел, олиф, алкидных смол, типографских красок, лаков и т. п. Так, добавка 0,02 ч. КС к 5 ч. древесного масла обеспечивает образование пленки, высыхающей от пыли в течение 15 мин. Примеры (в вес. ч.): 1) Сырой ШЛ обрабатывают конц. HCl, р-р фильтруют и выпаривают. 5 высушенного остатка, 25 фталевого ангидрида и 100 мочевины нагревают при 180° ~6 час. (желательна добавка 0,2 молибденовокислого аммония). Продукт р-ции кипятят с разб. HCl, промывают слабой щелочью и водой и высушивают. 2) 10 дифенилмалеинодинитрила сплавляют при ~180° с 2 обезвоженного хлорида металла, полученного из ШЛ экстракцией HCl. Плав кипятят с HCl, отсасывают нерастворившееся КС октафенилпорфиразина, промывают водой и сушат. 3) 71,2-нафтодинитрила и 2 хлорида металла, полученного так, как описано в примере (2), превращают указанным выше способом в КС тетранафтилпорфиразина. 4) 2 диамида хинолиновой к-ты и 2 сухого хлорида металла, полученного экстракцией HCl, сплавляют обычным способом. После подкисления, фильтрования, промывки водой и сушки получают КС тетрапиридинпорфиразина. Н. Ф.

9П291. **Метод изготовления электрических проводов с изоляционным покрытием.** Хираока Сатиро [Дайнити дэнсэн кабусики кайся]. Японск. пат. 9480, 6.11.58.—Смесь, состоящую (в вес. ч.) из 1 насыщ. полиэфирной смолы (полученной нагреванием до 200 ± 40° 1 фталевого ангидрида, 5 адипиновой к-ты и 8,24 триметилолпропана в атмосфере CO_2) и 2,45 изоцианатотдающего соединения (полученного взаимодействием 5 толуилендиизоцианата, 1 триметилолпропана и 11,4-гександиола) в поливинилформалевой смоле (ПС) (остаточный спирт, радикал 12,2 мол.%, средняя степень полимеризации 1000) наносят на проволоку. Полученный провод отличается высокой стойкостью к воде и к-там. Свойства проволок (теплостойкость, стойкость к H_2SO_4 и NaOH в течение 24 час. при 20°, номинальное напряжение и уд. сопротивление в *ом·см* в высушенном состоянии и через 24 часа после обработки водой), полученных данным методом, 2) обработанных только ПС и 3) обработанных ПС и насыщ. полиэфиром, соответственно следующие: 1) не размягчается даже при 170°, не изменяется, 10 000 *в*, $1{,}1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{18}$; 2) размягчается при 150°, растрескивается при изгибании, не изменяется, 7000 *в*, $2 \cdot 10^{13}$, $4 \cdot 10^{10}$; 3) размягчается при 120°, растрескивается при изгибании, размягчается, 5000 *в*, $1{,}3 \cdot 10^{12}$, $5 \cdot 10^{9}$. Р. Осповат

9П292. **Маркировка изделий из галоидсодержащих полимеров.** West Fred William Process for marking halogenated polymers, and resulting article. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2866723, 30.12.58.—В состав краски, предназначенной для печатания на полимерах трифторхлорэтилена (I) и тетрафторэтилена, входят пигмент и р-р сополимера I (69—80 мол.%) и винилиденфторида (II) в органич. р-рителе (тетрагидрофуране, тетрагидро-2-метилфуране, 3-хлортетрагидрофуране, диоксане и др.). Пример (в ч.): для получения сополимера растворяют отдельно 2 $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,8 $Na_2S_2O_5$ и 0,8 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 20 ч. воды для каждого компонента. В стальную бомбу, покрытую изнутри серебром, загружают 140 воды, а

затем, последовательно, все вышеуказанные р-ры, замораживая содержимое бомбы после введения каждой порции. Бомбу закрывают, эвакуируют, после чего в нее впрыскивают 92,2 I и 7,8 II. Через 18 час. непрореагировавшие мономеры выдувают из бомбы и выгружают воду и взвешенные в ней частицы. Соли удаляют промыванием, затем смолу сушат в вакууме при ~20°. Содержание связанного I в полученном сополимере 75 мол.%. Типовая рецептура краски для маркировки пластмасс на основе сополимеров I (в вес. ч.): связующее 8, тетрагидрофуран 39, диизобутилкетон 50 и вулкан прочный красный G 3.

В. Мискинянц

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты:** синтетич. смолы для лаков и покрытий: 9П2; поливинилхлоридные пасты 9П37; углеводородные смолы 9П45; полиэфирные смолы 9П46; виниловые смолы 9П139; аэрогель стиролизованной алкидной смолы и SiO_2 9П165; полиуретаны 9П169. Защита от коррозии лакокрасочными покрытиями 9И206, 9И211, 9И218, 9И220, 9И221, 9И222, 9И223. Лак для магнитных лент 9П30. Покрытия, стойкие к действию углеводородных р-рителей 9П329. Проектирование устройств для сжигания горючих смесей, отводимых от варочных котлов для приготовления лаков 9И366. Некоторые способы контроля поверхностных защитных пленок 9И243. Ультразвуковые вискозиметры 9Е16.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

9П293. **50 лет науки о каучуке.** Whitby G. Stafford. Looking back over fifty years of rubber science. «Trans. and Proc. Instn Rubber Ind.», 1960, 36/7, № 5, Proceedings, 155—175 (англ.).—Обзор. Библ. 108 назв.

М. Лурье

9П294. **Эластомеры.** Garvey B. S., Jr. Elastomers. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 10, 889—891 (англ.).—Обзор литературы, главным образом за 1959 г. и первую половину 1960 г.: НК, диеновые и прочие каучуки, переработка, резиновые изделия. Библ. 113 назв.

М. Лурье

9П295. **Каучук в мире.** Echard Jean. Les caoutchoucs dans le monde. «Rev. gén. caoutchouc», 1960, 37, № 10, 1289, 1291, 1293, 1295, 1297, 1299, 1301, 1231, 1233, 1235, 1237 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.).—Обзор современного технич. и экономич. состояния. Типы каучуков, объем произ-ва и потребления, цены, в частности во Франции.

М. Лурье

9П296. **Резиновая промышленность Англии.** Covell Stuart. Die englische Gummi-Industrie. «Techn. Rundschau», 1960, 52, № 44, 25 (нем.).—Характеристика развития резиновой пром-сти Англии с 1820 г. до последних лет.

М. Лурье

9П297. **Производство натурального каучука в зоне умеренного климата.** Ramos José L. Production de caoutchouc naturel dans les zones tempérées. «Rev. gén. caoutchouc», 1960, 37, № 7-8, 962—965, 919, 920, 921, 923 (франц.; рез. нем., исп., англ., итал.).—Для обеспечения Испании своим каучуком 16 лет вели работы по акклиматизации каучуконосов — гваюлы (Parthenium argentatum), кок-сагыза (Taraxacum Kok saghyz) и Taraxacum Megalorhizum. Лучшие результаты были получены с гваюлой. Был организован питомник первоначально на 1600 *га* при ежегодном расширении на 2500—3000 *га* с выходом до 2500 *т* сырья. Состав очищенного от смол каучука гваюлы (КГ) (%): каучуковый углеводород 88,07, влажность 0,13, белковые в-ва 2,4, нерастворимые 4, ацетоновый экстракт 5,4; средний мол. в. 150 000, уд. в. 0,91. Ненаполненные вулканизаты состава (вес. ч.): стеариновая к-та 4, ZnO 5, S 3, дифенилгуанидин 0,5, меркаптобензотиазол 0,5 имели сопротивление разрыву 250 *кГ/см²*, относительное удлинение 687%. Такая же смесь из неочищенного от смол КГ имела сопротивление разрыву 143 *кГ/см²*, относительное удлинение 768%. Себестоимость 1 *кг* очищенного КГ соответствует мировой цене на НК.

Г. Щербачев

9П298. **Получение и товароведная характеристика клеенки на синтетических латексах.** Писаренко А. П., Наринская А. Р. «Сб. научн. работ. Заочн. ин-т сов. торговли», 1959, вып. 4, 3—13.—Описана технология изготовления клеенки на основе латекса СКС-30 с мелом в качестве наполнителя и с лаковым покрытием на основе совмещенных полиамидных смол. Клеенка характеризуется хорошими органолептич. свойствами, высокими сопротивлением многократному изгибу и стойкостью к мытью, а также хорошим внешним видом.

Э. Т.

9П299. **Клеи на основе натурального и синтетического латексов.** Blackley D. C. Natural and synthetic latex adhesives. «Adhesives and Resins», 1960, 8, № 1-2, 2—7 (англ.).—Принципы составления клеевых композиций на основе натурального и синтетич. латексов и условия рационального подбора ингредиентов. Достоинства и недостатки латексных клеев и их преимущества перед клеями на основе р-ров эластомеров. Приведены примеры типовых рецептур клеев для склеивания бумаги, кожи, текстиля, линолеума, керамики, стекла, металлов и других материалов.

Ю. Маркин

9П300. **Латексные клеи.** Fisher Frank. Latex-based adhesives. «Adhesives Age», 1960, 3, № 8, 22—27 (англ.).—Обзор свойств латексных клеев и методов их определения. Библ. 6 назв.

М. Монастырская

9П301. **Механохимическое модифицирование СКС-30.** Барамбойм Н. К., Саутин Б. В. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1196—1200 (рез. англ.).—Исследовали механокрекинг СКС-30 и полиизобутилена в присутствии малеинового ангидрида (I). 100 *г* полимеров вальцевали в воздушной среде с 1, 3 и 5% I на охлаждаемых водой туго поджатых вальцах 2, 10 и 30 мин. С увеличением содержания I в смеси и времени вальцевания пластичность СКС-30 значительно повышается (при механохимич. модифицировании НК I жесткость смеси резко возрастала). Связывание I осуществляется свободными макрорадикалами полимеров, образующимися при механокрекинге. Прочность вулканизатов продуктов механосинтеза значительно увеличивалась по мере механохимич. связывания I каучуком. Вероятно, в этом случае образуется дополнительная сетка за счет I и ZnO, содержащейся в смеси.

С. Школьник

9П302. **Меркурированные каучуки. II. Реакция меркурпроизводных бутадиеновых каучуков с хлористым *п*-нитробензоилом.** Смирнов Р. Н. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 5, 679—684 (рез. англ.).—Изучали р-цию с хлористым *п*-нитробензоилом меркурпроизводных каучуков: полибутадиенового (СКБМ, СКБ), бутадиенстирольного (СКС-30А) и НК. Взаимодействие проводили по типу р-ции Шоттен-Баумана. Выделены растворимые и нерастворимые в органич. р-рителях продукты р-ции и установлены их эмпирич. ф-лы. При меркурировании замещение идет как у атомов С при двойной связи, так и у α-метиленовых атомов С. На подвижность атома Н в α-метиленовой группе решающее влияние оказывает искажение валентных углов различными заместителями при раскрытии двойной связи. Активность заместителей увеличивается в ряду: $OCH_3 < OCOCH_3 < OH < OC_2H_5 < OC_4H_9$, что соответствует одному α-метиленовому присоединению соответственно на каждые 33, 9, 5, 3 и 2 звена цепи. Гетерогенность р-ции мерку-

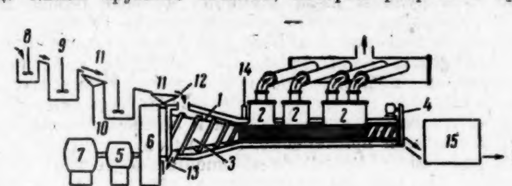
рирования приводит к получению неоднородных продуктов, наблюдается также частичное уменьшение мол. весов. Меркурирование сопровождается переходом в-ва из аморфного в кристаллич. при незначительном окислении продукта. При бензоилировании окисление идет с образованием групп $>COCH_2CH_2CO—$ и $\equiv C—O—C\equiv$ и восьмичленных колец, содержащих O, наблюдаются также процессы замещения Hg, этерификация OH-групп, окисление-восстановление макромолекулы и галоидирование. Эти процессы указывают на отличие в строении и возможно в природе химич. связи атомов Hg с полибутадиенами по сравнению с меркурированными олефинами. Введение электроотрицательного заместителя в молекулу каучука, способствуя меркурированию, снижает степень бензоилирования, хотя прямой зависимости между зарядом и степенью замещения не наблюдается. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 24, 99003. В. Кулезнев

9П303. **Строительство нового завода Бунаверке Хюльс в Марле.** Trittler Guido. Neubauten der Bunawerke Hüls G. m. b. H. in Marl. «Zbl. Industriebau», 1960, 6, № 10, 483—497 (нем.).—Площадка завода и размещение новых корпусов, цехов и установок в связи с новой техникой, современными методами строительства, автоматикой и др. Приведены фотографии завода в целом и его частей, планы, разрезы и др. М. Лурье

9П304. **Применение газовой хроматографии в производстве синтетического каучука.** Kubinová Milada, Mikl Oldrich. Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach kauczuku syntetycznego. «Przem. chem.», 1960, 39, № 9, 552—555 (польск.).—Описаны методы хроматографич. анализа смесей, содержащих мономеры, применяющиеся в Исследовательском институте СК (Готвальдов, Чехословакия). Смеси, содержащие бутадиен, разделяют на алюмосиликатах, активированном угле, кремнеземе, пропитанном 25% этилового эфира циклопентанонкарбоновой к-ты (I), 20% диоктилфталата или парафиновым маслом с добавкой триэтаноламина или другой полярной жидкости с высокой т-рой кипения. Для смесей с изопреном применяют кремнезем, пропитанный I и β,β'-оксидипропионитрилом (II), для смесей, содержащих хлоропрен,— фталат диметилгликоля и II на кремнеземе. Для улучшения разделения используют 2 последовательно расположенные колонки с подходящими адсорбентами. Детекторы основаны на измерении объема и теплопроводности. Приведены схемы хроматографич. установки, устройств для дозировки жидкостей и газов, а также ряд хроматограмм А. Мыщкин

9П305. **Влияние примесей в хлоропрене на стабильность наирита.** Клебанский А. Л., Карцев В. Н., Фомина Л. П., Тренке Ю. В., «Каучук и резина», 1960, № 7, 1—3.—Примеси в хлоропрене дивинилацетилена или O_2 отрицательно влияют на качество наирита (Н) эмульсионной полимеризации. Примесь дивинилацетилена (0,05—0,2%) понижает пластичность Н и уменьшает его стабильность при тепловом старении. Н, полученный полимеризацией в воздушной среде, имеет бо́льшую склонность к скорчингу, чем Н, полученный полимеризацией в N_2. Примеси солей Fe (0,02—0,2%) и моновинилацетилена (0,1—0,2%) не влияют на свойства наирита. Г. Ронкин

9П306. **Новая шнековая сушилка для бутадиен-стирольного каучука с малым содержанием золы, установленная в г. Инститьют (Западная Виргиния, США).** Matthews D. L., Phelps H. E. New extrusion dryer for low-ash SBR in operation at Institute, W. Va., plant. «Rubber World», 1960, 142, № 4, 76—78 (англ.).—Шнековая сушилка общей длиной 9,1 *м* с производительностью 4 *т/час* состоит из конич. секции *1* длиной 1,2 *м*, в которой из каучуковой крошки удаляют 80% влаги, и трех вакуумных камер *2*, где испаряется остаток влаги. Перемещение крошки внутри *1* и *2* производится многоходовым шнеком *3* длиной 6,7 *м* и диам. 30,5 *см*, имеющим в *1* форму усеченного конуса с диаметром оснований 91,5 и 30,5 *см*. После *2* расположена насадка *4*, откуда каучук выходит в виде тяжей круглого сечения, которые разрезают вращающимся ножом, на цилиндрич. гранулы. *3* через муфту *5* и понижающий редуктор *6* вращает мотор *7* мощностью 800 *л. с.* После коагуляции в *8*, превращения мыл в жирную к-ту в *9*, отмывки в *10* и обезвоживания на вибрационном сите *11* влажная крошка через питающий люк *12* попадает в *1*, где отжимается вода с растворенными солями, стекающая через отверстие *13* в нижней части *1*. Время пребывания крошки в *1* две минуты. Регулируемый скользящий клапан *14* позволяет получить слой каучука толщиной 0,37—3,18 *мм* в зависимости от типа каучука, что облегчает сушку в первой камере. В *2* поддерживают вакуум в 27 *мм* рт. ст. После *2* влажность каучука составляет 0,5%. Затем его охлаждают в *15* и упаковывают в кипы. Сушка в шнековой сушилке продолжается 5—10 мин. вместо 2 час. при сушке горячим воздухом в 3-секционной сушилке. Для регулирования т-ры в стенках *1* имеются полости, отдельные участки машины снабжены рубашками. Т-ра близ *12* 60°, в *1* 66—93°, во *2* 121° и в конце сушилки —27—38°. Т-ры каучука в *2*, перед и после *4* и *14*, контролируют термопарами. Давление измеряют в *1* и возле *4*. Управление приводом, контроль т-ры, давления и пр. выведены на центральную панель. Сушилка изготовлена из некорродирующих сплавов. С ее помощью получают бутадиенстирольные каучуки высокотемпературной полимеризации с мылами жирных к-т в качестве эмульгатора, а также каучуки с вязкостью по Муни, на 4—6 ед. меньше, чем при сушке горячим воздухом. Получаемый каучук высушен равномерно, имеет однородную окраску и легко смешивается с ингредиентами. И. Шмурак



9П307. **Получение мягких бутадиен-нитрильных каучуков.** Пасхалис Т. К., Сивов В. А., Родионов С. Е., Костина С. И., Касаткина Е. И., «Каучук и резина», 1960, № 9, 1—4.—В лаборатории и на произ-ве изучены условия изготовления мягких каучуков (К) по стандартным рецептам для получения СКН-18, СКН-26, СКН-40 и получены вулканизаты, равноценные таковым на серийных К. Однородный К, растворимый в ацетоне при глубине полимеризации 5—80%, получают при равномерной подаче дипроксида через каждый час; для произ-ва принята подача в три приема: до начала р-ции, при 25 и 45% конверсии. Регулированием дозировки дипроксида можно получить К любой твердости. Увеличение его кол-ва с 0,3—0,4 до 0,5—0,6 вес. ч. снижает твердость по Дефо с 2500—3000 до 700—1000. Так как скорость полимеризации при этом снижается примерно на 10%, то кол-во триэтаноламина надо увеличить в среднем на 0,05 вес. ч., сравнительно с исходным 0,1 вес. ч. Степень промывки К влияет на свойства вулканизатов, так как удаляются некаль и NaCl, ускоряющие вулканизацию. Продолжительность промывки для СКН-40 и СКН-26 должна быть 10—15 мин., а для СКН-18 должна быть 15—20 мин. Ее удлинение приводит к ухудшению свойств К. Крошка (дефо 675—900) получается более

мелкой и липкой и быстро забивает сетки лентоотливочной машины. Лента мягкого К тоньше и слабее стандартной. Производительность сушильного агрегата снижается на 10—30% при дефо 900—1200 и ниже; стержни сушилки следует покрывать бельтингом для уменьшения прилипания ленты К. Их нельзя упаковывать в рулоны из-за слипания и деформирования даже при непродолжительном хранении. Применение мягких К позволит исключить операцию пластикации на резиновых з-дах, проводить смешение в резиносмесителях, повысит производительность смесительных вальцев. М. Монастырская

9П308. **Нитрильные каучуки и латексы. Современное развитие и применение.** M o t t r a m S. Nitrile rubbers and latices. Recent developments and current uses. «Rubber J. and Internat. Plast.», 1960, **139**, № 16, 575—577, 559, 561, 563 (англ.; рез. франц., нем., итал.).—Поливинилхлорид значительно повышает озоностойкость нитрильных резин (НР). Благодаря высокой масло-бензостойкости и хорошим механич. свойствам НР применяют для произ-ва больших мягких самолетных и плавучих бензобаков (напр., длиной 122 *м* и диам. 4,6 *м*). Из-за малой истираемости НР их применяют для набоек высоких каблуков, особенно в сочетании с фенольной смолой и силикатом Al. Новые нитрильные латексы, содержащие в полимере группы COOH (НЛК) (хайкар 1571), отличаются повышенными физ.-мех. свойствами, их можно вулканизовать как S, так и ZnO. Сопротивление разрыву пленок достигает 150—220 *кГ/см*². При помощи НЛК получают эластичную бумагу с повышенными влаго- и теплостойкостью, сопротивлением разрыву, надрезу и пр. НЛК вводят в бумажную массу (10—40%) с последующим осаждением Al-квасцами или пропитывают готовую бумагу; получается хороший материал для прокладок. На эту бумагу можно также наносить поливинилхлоридные покрытия. НЛК являются хорошими связующими для пигментов, обладают большой адгезией к коже. При получении защитных перчаток текстильные заготовки вначале макают в р-р Al-квасцов, а затем в смесь НЛК, содержащую 9 ч. ZnO (на 100 ч. полимера) в виде 50%-ной дисперсии, и 1 ч. загустителя — метилцеллюлозы (5%-ный р-р); сушат при 60—80°, вулканизуют при 140°. НЛК применяют для изготовления клеев, для изготовления нетканых материалов, для придания тканям несминаемости (в композиции со смолами).
М. Монастырская

9П309. **Синтез полимеров из нефтяных отходов.** Р о м а н о в а П. М., М и р з о е в а С. М., Елми эсэрлэр. Азэрб. унив. Физ.-ријазијјат вэ кимја сер., Уч. зап. Азерб. ун-т. Физ.-матем. и хим. сер., 1959, № 4, 81—85 (рез. азерб.).—Полимеризовали пентан-амиленовую фракцию (20—40°) бензольной головки в присутствии $AlCl_3$ при т-рах от 0 до —4° и от —30 до —32° как в чистом виде, так и совместно с 1% НК или 3% полиизобутилена. Полученные полимеры использовали в качестве добавок к смесям из НК и нарита в дозировках 10 и 25% от веса каучука. В смесях с наиритом снижается прочность и образуются пористые вулканизаты; в смесях с НК получаются лучшие результаты, причем повышается и прочность. С обоими каучуками повышается относительное и остаточное удлинение вулканизатов. Физ.-мех. свойства резин лучше при введении 10% полимера, чем 25%. Г. Ронкин

9П310. **Хайпалон — новый электроизоляционный материал.** W e r b l i ń s k i W i e s ł a w. Hypalon — nowe tworzywo elektroizolacyjne. «Przegl. elektrotechn.», 1960, **36**, № 5, 182—184 (польск.).—Обзор.
Д. Филиппенко

9П311. **Спектр ядерного магнитного резонанса вулканизованного каучука.** Т а к э д а М а с а т а м и. «Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan», 1959, **32**, № 11, 865—870 (японск.).—Обсуждение опубликованных результатов (РЖХим, 1959, № 4, 14084) измерений на 18 образцах резин состава (вес. ч.): НК 100, ускоритель 0,5, ZnO 6, S 3,5, 10,5 и 20, стеариновая к-та 0,5 различной степени вулканизации. Рассматривается методика опытов, спектр при ~20°, температурные колебания ширины линии δH, определение T_1 и τ_m. Г. Мельников

9П312. **Крепление силиконового каучука.** B e r r i d g e C. A., S p a l d i n g D. P. How to bond silicone rubber. «Adhesives Age», 1960, **3**, № 6, 30—33 (англ.).—Для улучшения адгезии применяют покрытия — р-ры силиконовых мономеров или полимеров с низким мол. весом, способных затем полимеризоваться при нагреве или под влиянием других факторов. Крепление вулканизатов друг к другу производят при помощи промежуточной прослойки из смеси того же состава, как одна или обе склеиваемые поверхности. В случае плохой текучести или плохих адгезионных свойств этой прослойки применяют спец. силиконовые пасты. При креплении сырого каучука к вулканизованному сырой полимер является адгезивом и связь между ними образуется одновременно с вулканизацией. При креплении вулканизованного каучука к металлу (Al, Cu, сталь) очищают обе поверхности. Затем на металл наносят силиконовое покрытие, после чего накладывают силиконовую пасту типа SE-100 или SE-701. Для лучшего крепления рекомендуется закреплять покрытие, а затем слой пасты на поверхности металла предварительной вулканизацией. Из перекисей, обычно применяемых для вулканизации силиконового каучука, в этом случае не рекомендуется применять перекись *бис*-2,4-дихлорбензоила. Сырой каучук к металлу крепят аналогично, но без адгезива. Для крепления силиконовых вулканизатов к пластмассе применяют адгезивы, вулканизующиеся при ~20°. При креплении очень высокопрочных силиконовых каучуков типа SE-555 и SE-565 вместо обычных адгезивов (типа SE-100) применяют спец. высокопрочные адгезивы (SE-319, SE-1010). Для крепления вулканизатов высокопрочных силиконовых каучуков друг к другу также применяют адгезивы, действующие при ~20° (RTV-90 и RTV-60), которые после вулканизации прекрасно противостоят действию высоких т-р, смазочных и топливных масел. Адгезивы типа RTV используют для крепления силиконовых резин друг к другу, к металлу и пластмассам. Так, при применении адгезива RTV-90 прочность связи вулканизованных резин из SE-555 между собой достигает 40 *кГ/см*, прочность крепления к Al как до старения, так и после старения 24 час. при 149° составляет ~1,4 *кГ/см*, после старения 200 час. при 315° составляет 0,45 *кГ/см*².
Г. Ронкин

9П313. **Систематический контроль адгезии резины к металлу в кабельной промышленности.** S t o u t R i c h a r d P. Systematic control of rubber-to-metal adhesion in the wire and cable industry. «Rubber Age», 1960, **86**, № 6, 1025—1027 (англ.).—Обзор факторов, влияющих на адгезию (А) резины к металлу: природа каучука и состав резиновой смеси, природа, чистота и шероховатость поверхности металла, стойкость клея и способ его применения, смачивание поверхности раздела клей — резина, толщина, равномерность слоя адгезива и продолжительность его сушки, подвод тепла, обеспечивающий одновременную вулканизацию резины и отверждение клея. Добавка 20% сажи, в особенности канальной, повышает А. Пластификаторы и другие ингредиенты резиновой смеси, способные выпотевать на поверхность контакта, отрицательно влияют на А. При всех прочих постоянных факторах величина А для данного адгезива зависит только от кол-ва хим. активных групп адгезива на поверхности металла. Варьируя это кол-во рабавлением адгезива, можно получать желаемую величину адгезии.
Ю. Маркин

9П314. Клеи для клеевой затяжки обуви. Kremer. Klebstoffe für das Klebezwickverfahren. Klebstoff- und Kappenstoff-Probleme beim Spitzenzwicken im Heißenscher-Verfahren. «Schuh-Techn.», 1960, 54, № 6, 572—576 (нем.).—Полихлоропреновые клеи при работе на комбинированных машинах, выполняющих в одном процессе 2 операции — обтяжку и затяжку носков, дают хорошие результаты лишь при очень тщательном выполнении работы. Клеи на основе латексов или термопластич. смол значительно облегчают работу. Расплавленную смолу можно было бы наносить соответствующими приспособлениями на стельку. Однако современный уровень техники не позволяет реализовать такое приспособление, так как стелька на комбинированных машинах всегда расположена книзу и недостаточно места для его установки.

М. Люксембург

9П315. К проблеме горячего смешения каучука. Сообщение 2. Влияние температуры смешения и порядка введения ингредиентов на свойства смесей с различными ускорителями и их вулканизатов. Fromandi G., Reissinger S. Zur Problematik des Heißmischens von Kautschuk. Mitt. 2. Einfluß von Misch-Temperatur und Misch-Folge auf das Eigenschaftsbild von Mischungen mit verschiedenen Beschleunigern und von ihren Vulkanisaten. «Kautschuk und Gummi», 1960, 13, № 9, WT 255—WT 261 (нем.; рез. англ., франц.).—Для выяснения причин понижения физ.-мех. свойств вулканизатов после длительного хранения смесей с сульфенамидными ускорителями изучали влияние порядка введения ингредиентов и т-ры смешения на физ.-мех. свойства вулканизатов. Смеси из НК (без S и ускорителей) получали в смесителе при т-ре смеси 145°; N-циклогексилбензотиазилсульфенамид (I) вводили или в смесителе (смесь А) или на вальцах (смесь В) при т-ре валков 50°; смесь С — без I. S вводили на вальцах после 24 час. выдержки или после 6 месяцев хранения смеси при ~20°, в смесь С вместе с S вводили I. Хранение смеси А вызывает значительное уменьшение прочности, модулей и сопротивления истиранию вулканизатов; при хранении смесей В и С физ.-мех. свойства вулканизатов изменяются незначительно. Увеличение т-ры отщепления аминного остатка в ряду ускорителей (I, N-оксидиэтилен-2-бензотиазилсульфенамид, N-дициклогексил-2-бензотиазилсульфенамид) ведет к снижению скорчинга по Муни. Во избежание последнего смеси необходимо обрабатывать при т-рах ниже т-ры разложения ускорителя. При введении 2-меркаптобензотиазола (II) в смесителе повышение т-ры обработки смеси от 120 до 180° несколько увеличивает время скорчинга вследствие пептизирующего действия II на каучук; при введении II на вальцах повышение т-ры получения смеси и время ее хранения до 16 месяцев практически не влияют на физ.-мех. свойства вулканизатов. Для смесей с Zn-солью II условия смешения не влияют на время скорчинга смесей и физ.-мех. свойства вулканизатов. При введении дибензотиазилдисульфида (III) в смесителе повышение т-ры смеси от 120 до 150° увеличивает время скорчинга, увеличение т-ры до 180° его уменьшает; при введении III на вальцах повышение т-ры получения смеси ведет к увеличению времени скорчинга. Физ.-мех. свойства вулканизатов с III мало зависят от условий смешения. Для смесей с ускорителями основного характера — ди-*о*-толилгуанидина и продукта конденсации альдегидамина (вулкацит 576) — условия смешения не влияют на время скорчинга и физ.-мех. свойства вулканизатов. Поведение смесей с ускорителями класса тиурамов [тетраметил-(IV), тетраэтил-, диметилдифенилтиурамдисульфид, тетраметилтиураммоносульфид] в значительной степени зависит от способа введения ускорителя и ZnO в смесь. Так, при введении ZnO в смесителе добавление IV в смеситель при 120° в начале смешения приводит к более быстрой вулканизации, чем при добавлении IV в конце смешения; введение IV при 150—180° в конце смешения ведет к скорчингу, добавление IV в начале смешения не вызывает заметных изменений смеси; смеси с IV, введенным на вальцах, имеют нормальные свойства. При введении ZnO на вальцах смеси, полученные при 150—180°, имеют более продолжительное время скорчинга при добавлении IV в начале смешения, чем смеси, в которые IV ввели в смеситель в конце смешения. Физ.-мех. свойства смесей, полученных при 120°, мало зависят от условий смешения; вулканизаты смесей, полученных при 150°, имеют более высокие значения прочности и модулей при введении IV на вальцах; физ.-мех. свойства вулканизатов смесей, полученных при 180°, при введении IV в смеситель имеют заниженные значения, при введении IV на вальцах вулканизаты обладают нормальными свойствами. Сообщение 1 см. РЖХим, 1959, № 8, 29709.

О. Беляцкая

9П316. Модификация свойств синтетических каучуков с активными функциональными группами резорцин-формальдегидной смолой на стадии латекса. Богуславский Д. Б., Эпштейн В. Г., Огневская Т. Е., Ляпина Л. А., Любезников В. К. «Каучук и резина», 1960, № 8, 13—18.—Изучали усиление резорцинформальдегидной смолой (С) карбоксилированного бутадиенстирольного каучука (К), содержащего 1,2% метакриловой к-ты (СКС-30-1) и бутадиен-2-метил-5-винилпиридинового К (СКМВП-15). С, приготовленную по способу Ле Бра (Ind. Engng. Chem., 1951, 43, 381), выдерживали 5—10 мин. при 30—35° и вводили в латекс. После конденсации 22—24 часа при ~20° смесь коагулировали в несколько ступеней смесью соли и к-ты. Лучшее сопротивление разрыву и раздиру достигается при молярн. соотношении резорцин: НСОН = 1 : 1,5—1,8 в случае СКС-30А и СКС-30-1 и 1 : 0,8 в случае СКМВП-15, что объясняют активацией конденсации С из новолачной формы в резольную основными пиридиновыми группами. При усилении С полярных К межмолекулярное взаимодействие «К — С» выше, чем в случае неполярных. Оптимальное сопротивление разрыву у полярных К достигается при меньшей дозировке С, сопротивление раздиру при возрастании дозировки С, в отличие от неполярных, не проходит через максимум, а монотонно возрастает. При введении сажи в каучуково-смоляные смеси возрастает содержание геля «К — наполнитель», превышающее таковое при наполнении сажей и С в отдельности, а также на 12—20% повышается износостойкость. Оптимальное сопротивление разрыву и раздиру резин из СКС-30-1 и СКМВП-15 достигается при меньших дозировках С и сажи, чем резин из СКС-30А, что позволяет получить высокопрочные вулканизаты с повышенной эластичностью и меньшим теплообразованием. Введение сажи позволяет понизить дозировку С, что улучшает обрабатываемость смесей. По совокупности всех свойств лучшим мягчителем для всех испытанных К является сосновая смола. При сочетании в смоляных смесях СКС-30-1 и СКМВП-15 возрастают модули, сопротивление раздиру и износостойкость, что связано, по-видимому, с возникновением дополнительных связей между пиридиновыми и карбоксильными группами.

И. Шмурак

9П317. Новые связующие материалы для защитных и декоративных покрытий по резине. Bota Ion. Lianţi noi pentru acoperiri de protecţie şi decorative pe cauciuc. «Ind. uşoara», 1960, 7, № 2, 53—56 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Обзор. Библ. 24 назв.

Ю. Маркин

9П318. Исследование динитрозопентаметилентетрамина как порообразователя. Ямада Масаюки, Касимура Тосиюки, Оуми Масуми. NOC,

1959, 5, № 1, 3—9 (японск.).—Динитрозопентаметилентетрамин (I) (порообразователь ДРТ) применяют в качестве порообразователя для НК, виниловых смол, полиэтилена. Сравнивали порообразующее действие I, порообразователя ВК (II) и стеариновой к-ты. Наибольшей эффективностью обладает II. Хорошие результаты дает применение смесей II и стеариновой к-ты. В оптимуме природа и дозировка порообразователя для полиэтилена зависят от вида последнего. Определяли кол-во N_2, выделяющегося при разложении I и II. В случае I оно соответствовало расчетному, в случае II оно несколько меньше при т-ре $< 130°$ и соответствует при т-ре $> 130°$. Ю. Жмакин

9П319. **Статическое электричество в резиновом производстве.** Пржебыльский М. И., Чугай А. Д., Чечик Л. Е. «Каучук и резина», 1960, № 8, 50—54.—Разработан переносный прибор для измерения напряженности поля и определения знака статич. зарядов в производственных условиях. С помощью этого прибора определены заряды некоторых каучуков и ингредиентов до их поступления в произ-во и напряженность поля вблизи поверхности резины при технологич. обработке. Наибольшая опасность взрывов создается при изготовлении клеев и прорезинке тканей (напряженность поля $\leqslant 15\,000$ *в/см*); для устранения этой опасности разрабатываются автоматич. клеемешалки для приготовления резиновых клеев в атмосфере инертного газа. Ю. Дубинкер

9П320. **Механизация и автоматизация процессов подготовки и смешения материалов в резиновом производстве на Калининском комбинате искусственной кожи.** Второв Г. Н., «Каучук и резина», 1960, № 10, 55—57.—Веретенное масло из ж.-д. цистерн паровыми насосами перекачивается в складские емкости, откуда шестеренчатым насосом подается в мерник для загрузки резиносмесителей (РС). Клапан отрегулирован на 3 *ати*, при повышении давления избыток масла переливается в полость всасывания насоса, и давление не изменяется. Мерник соединен с загрузочной воронкой РС электромагнитным вентилем. Верхняя полость мерника находится под давлением сжатого воздуха, осуществляющего подачу масла в РС. Необходимый по рецепту объем устанавливается вручную. Каолин сушится горячими газами (продукт сгорания антрацита в спец. топке) в барабанной сушилке, ссыпается в промежуточный бункер, откуда ковшевым элеватором через барабанный дозатор поступает в аэробильную мельницу с воздушным сепаратором. Дробленный материал пневматич. подается в циклон и через дозатор поступает в распределительный шнек и далее в бункеры, из которых шнек-питатель передает каолин на весы, установленные над воронкой РС. Полуавтоматические весы МА-100 (мучной дозатор) несколько реконструированы. Сырые заготовки каблука выпускаются на поточной линии: РС, куда S вводится за 1 мин. до выгрузки, листовальные вальцы, питательные, червячный пресс с диаметром червяка 150 *мм* (с машины на машину резиновая смесь передается ленточными транспортерами, из пресса в виде шнура без опоры), охладительная ванна, машина для резки заготовок. Внедрение поточной линии сократило трудовые затраты на 50% и дало экономич. эффект 50 000 руб. в. год.

М. Монастырская

9П321. **Кордный шелк, корд и шины.** Schmauder Karl. Jedwab kordowy, kord i opony. «Przegl. wlokien.», 1960, 14, № 4, 254—261 (польск.).—Обзор. В. Л.

9П322. **Адгезия к каркасной резине вискозного корда, модифицированного метил- или изопропилкарбамилхлоридом.** Antczák Tadeusz. Adhezja gumy karkasowej do oponowego kordu wiskozowego zmodyfikowanego chlorkiem metylolub izopropylokarbamylowym. «Zesz. nauk. Politechn. łódzk.», 1960, № 28, 85—87 (польск., рез. франц.).—Химическая модификация вискозного корда с помощью метил- или изопропилизоцианата затруднена вследствие удушающего и слезоточивого действия этих в-в. Была предпринята попытка применить гидрохлоридные производные этих изоцианатов, представляющих в нормальных условиях кристаллич. продукты, разлагающиеся при повышенной т-ре с выделением HCl. Однако обработка корда продуктами термич. разложения метил- или изопропилкарбамилхлорида привела к уменьшению адгезии. В. Лепетов

9П323. **Вопросы прочности связи в резино-тканевых системах.** Doyle G. M. Aspects of rubber-textile adhesion. «Trans. and Proc. Instn Rubber Ind.», 1960, 36/7, № 4, Transactions 177—194 (англ.).—Изучали составы для пропитки корда (К) на основе резорцин-формальдегидной смолы и натурального (I), бутадиенстирольного (II) и бутадиенстиролвинилпиридинового (III) латексов. Определяли прочность связи (ПС) (метод выдергивания нити) вискозного и найлонового К, пропитанного этими составами, с резиной из НК. Активность смолы оценивали по среднему кол-ву активных атомов H на 1 молекулу резорцина. По мере созревания смолы при 23° в латексе и вне его активность ее, уменьшаясь вначале, после 10 час. меняется мало; ПС для III проходит максимум при 10—12 час., а для II сначала возрастает, затем (20—40 час.) меняется мало. При введении смолы в I ее конденсация не прекращается вследствие каталитич. действия NaOH, дополнительно введенного в I для стабилизации. Поэтому смола, созревавшая в I, по активности не отличается от таковой, созревавшей в II. Для достижения максим. ПС в случае III требуется меньшее время конденсации, чем в случае II. Более быстрое изменение ПС по мере созревания смолы в III связано с более быстрым изменением ее активности в этом составе. В случае I лучшая ПС достигается через 46 час. конденсации, чему соответствует активность смолы $\leqslant 0{,}69$, близкая к оптимальному значению активности для II. Введение III в составы на основе II снижает оптимальное время созревания смолы и повышает ПС до 40%. III. При нагревании пропитанного К идет дальнейшая конденсация смолы. Продолжительная сушка при 100° К, пропитанного составом на основе III, приводит к падению, а на основе II — к некоторому повышению ПС. Более интенсивное нагревание при сушке позволяет получить высокую ПС при меньшем времени созревания смолы. В зависимости от состава адгезива повышение т-ры сушки от 100 до 150° может привести к повышению или падению ПС. ПС не зависит от условий вулканизации. При повышении т-ры созревания (T) время (t), необходимое для достижения одинаковой ПС, уменьшается по ур-нию $\lg t = A - 0{,}03176\,T$, где $A = \mathrm{const}$. Для найлонового К требуется смола большей активности. Поэтому лучшая ПС этого К с резиной достигается при применении III. t для III уменьшается с ростом конц-ии катализатора — NaOH (N) и суммарной конц-ии резорцина, HCOH и NaOH (c) по ур-ниям $\lg t = k - 1{,}59 \lg N$ и $\lg t = k_1 - 1{,}65 \lg c$, где k и $k_1 = \mathrm{const}$. При меньшей конц-ии пропиточного состава и 24-часовой конденсации достигается меньшая ПС. Повышение времени конденсации до 48—72 час. и содержания NaOH сглаживают это различие в пределах конц-ий состава 15—20%. Для конденсации смолы на К при вулканизации К пропитывали III, содержащим резорцин, в каркасную резину вводили 1,2 и 3% гексаметоксиметилмеламина, разлагающегося при т-ре вулканизации с выделением HCOH. С ростом дозировки донора HCOH привес состава «III — резорцин» на корде, необходимый для достижения наибольшей ПС, также растет. Оптимальное соотношение донор HCOH : привес = 1 : 4,8—5,3. И. Шмур

9П324. **Технологические требования к рецептуре деталей автомобильного кузова и других резино-технических изделий.** Rüttger Kurt. Kautschuk-technologische Betrachtung zur Rezepturgestaltung von Karosserie- und anderen technischen Profilen. «Gummi und Asbest», 1960, 13, № 5, 366, 368 (нем.).—Для получения деталей сложного профиля от сырых смесей требуется гладкая поверхность при шприцевании (лучшие результаты на НК получаются с ацетиленовой газовой сажей Р 1250, повышающей одновременно скорость шприцевания; при 20 об.% на 100 каучука пластичность по Марцетти снижается с 220 до 75; газовые сажи EPC, MPC, СК 3 при вулканизации острым паром ведут к пористости), малое набухание (⩽6%), высокая стойкость в горячем и холодном состояниях к деформациям при конфекции (кроме саж и светлых наполнителей, следует вводить буна S и буна SS, 5—20 вес. ч. на НК до его пластикации; рекомендуется добавлять столярный клей, а также темные фактисы F 10 или DK 10); вулканизующая группа, обеспечивающая быструю вулканизацию с миним. временем течения (идеальный ускоритель дибензотиазилдисульфид — один или в комбинации с меркаптобензотиазолом; кол-во последнего > 0,5 ч. на 100 ч. каучука приводит к выцветанию на поверхности изделия). На усадку влияют время и т-ра пластикации, стандартность НК, хранение смеси ⩾ 24 час., кол-во S (2—3% S дает усадку 1,5%). В качестве антиоксидантов рекомендуются: комбинация N-фенол-N-циклогексил-*n*-фенилендиамина с изопропоксидифениламином и воски, растворимые в каучуке. М. Монастырская

9П325. **Резервуары из синтетических материалов.** Foulon A. Kunststofftanks für Transportzwecke. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 32, 11 (нем.).—Легкие резервуары, пригодные для перевозки и хранения питьевой воды, бензина и других жидкостей, состоят из очень прочной ткани (из синтетич. волокон) с нанесенным на нее с обеих сторон эластичным и ударопрочным резиновым слоем из СК. Материал отличается воздухонепроницаемостью и стойкостью к действию разб. к-т и щелочей, бензина, бензола, CCl_4 и др. И. Беркович

9П326. **Липкие ленты для соединения магнитных лент.** Баркова М. В., Калантарова М. С., Мурашова Н. В. «Тр. Всес. н.-и. ин-та звукозаписи», 1960, вып. 7, 68—79.—Разработаны рецептура и технология липких масс (ЛМ) на основе НК, СКС-30 или СКС-30А с применением в качестве мягчителя обычной и гидрированной канифоли. Полученные ЛМ устойчивы и обладают хорошей адгезией к целлофановой, гидратцеллюлозной, ацетатной, триацетатной, поливинилхлоридной, полиэфирной (лавсан) и другим основам. Разработана технология изготовления из ЛМ и гидратцеллюлозной пленки липких лент для сращивания магнитных лент. Э. Тукачинская

9П327. **Технические нововведения французского Института каучука.** Lemée Jean. Réalisations techniques de l'Institut Français du Caoutchouc, Paris. «Materialprüfung», 1960, 2, № 9, 357—360 (франц.).—Краткое описание аппаратуры и приборов для стандартных испытаний (консистометр для определения пластичности смесей и скорчинга, кислородная бомба для одновременного испытания нескольких смесей, термостат для теплового старения) и для спец. исследований: машина для испытания шинных резин на истирание, позволяющая менять в широких пределах нагрузку на образец, угол вращения и скорость истирающего круга и шкива, скорость перемещения каретки с держателем образца; релаксометр — прибор для определения сопротивления продольному раздиру; прибор для исследования окисляемости; машинка для быстрого вырубания образцов. Г. Щербачев

9П328. **Техническое нормирование труда в резиновой промышленности.** Зайцев И., Мышкис А. М., Профиздат, 1960, 207 стр., 4 р.

9П329. **Композиция из смолы и минерала, частицы которого покрыты каучуком.** Endres Herbert A., Winters Walter F. Rubberized mineral-tar composition and process of making same. [The Goodyer Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2921919, 19.01.60.—Латекс невулканизованнного диенового сополимера, напр. 50—85% бутадиена и 50—15% акрилонитрила, тщательно смешивают с минер. наполнителем (напр., баритом), частицы которого проходят через сито в 200 меш из расчета 10—40% каучука и 90—60% наполнителя. Смесь коагулируют (при этом частицы минерала обволакиваются каучуком), сушат и распылением получают из нее практически безводный, устойчивый при хранении, нетекучий порошок, проходящий через сито в 60 меш. Порошок смешивают со смолой, дающей после перегонки при 300° остаток с т. размягч. 25—75° (смесь содержит 1—5 вес.% каучука), и продолжают перемешивание до получения однородной смеси. Композицию применяют для покрытий, стойких к действию углеводородных р-рителей. И. Шмурак

9П330. **Способ и аппаратура для непрерывного производства листовой пенистой резины.** Talalay Joseph Anton, Talalay Anselm, Talalay Leon. Method and apparatus for the manufacture of sheet foam rubber. Австрал. пат. 212380, 19.04.56.—Латексную смесь (Л) вспенивают воздухом или иными не коагулирующими газами и через гомогенизирующую головку, в виде слоя требуемой толщины, подают на транспортер, проходящий через зону замораживания, с подачей холодного воздуха (от —29 до —35°) при скорости 300—600 *м/мин*; отвердевшая и частично коагулировавшая пена передвигается в зону коагуляции, происходящей при умеренном подогреве под действием CO_2, SO_2 или газообразного HCl конц-ией 10—50 об.%; скоагулировавший твердый или частично оттаявший слой Л проходит через вулканизационную камеру (перегретый пар при атм. давлении или смесь инертного газа с паром), затем промывается и сушится. Можно применять аппарат с одним транспортером, проходящим через все зоны процесса, либо разместить узлы в два ряда по вертикали, используя два транспортера, причем гель при подаче на второй транспортер перевертывается. Применяют гладкие ведущие ленты или с выпуклым рисунком. На гель можно также накладывать ткань. М. Монастырская

9П331. **Способ полимеризации и сополимеризации синтетических каучуков.** Юрженко Т. И., Пучина В. А., Башкатов Т. В., Синайский Г. М., Попова Е. Н., Петренко А. В. Авт. св. СССР 128607, 15.05.60.—Для ускорения полимеризации и сополимеризации при получении СК с помощью инициаторов в окислительно-восстановительных системах в присутствии органич. восстановителей и с использованием в качестве эмульгаторов некаля, гидрированного канифольного мыла и других поверхностноактивных в-в, в качестве инициатора полимеризации применяют гидроперекиси несимметричных диарильных углеводородов, в частности гидроперекись 1,1-дифенилэтана. Э. Т.

9П332. **Эластичные полиуретановые губки.** Simon Eli, Thomas Frank W. Flexible resilient cellular polyurethane resin products. [Lockheed Aircraft Corp.]. Пат. США 2894919, 14.07.59.—Для получения мягких эластичных губок проводят р-цию при ~20° и атмосферном давлении между 82—99, предпочтительно 20—40 вес.% полимерного полупродукта (ПП) с аминным числом 150—1000, 0,4—15 вес.% воды (порообразующий агент) и 0,4—15 вес.% щел. катализатора. ПП получают, предварительно смешивая 64—84 мол.% ди-

изоцианата, напр. 2,4-толуолдиизоцианата (I), 2,6-толуолдиизоцианата, дианизидиндиизоцианата, *n,n'*-дифенилметандиизоцианата или 2,5-нафталиндиизоцианата, с 2,5—23,5 мол.% двухатомного спирта, напр. 1,4-бутандиола, 2-метилбутандиола, 1,4-гександиола, 1,3-пропиленгликоля, бутиндиола или полипропиленгликоля (II) с мол. в. 400—10 000. К полученному продукту добавляют 2,5—23,5 мол.% двухосновной к-ты, напр. малоновой, янтарной, себациновой, адипиновой, пимелиновой, азелаиновой, рицинолеиновой (III), гликолевой, оксипропионовой (IV) или 1-оксидекановой, и непосредственно следом за которой 0,5—8,7 мол.% воды. В полученную смолу вводят в качестве структурирующего агента 1—16 мол.% (во всех случаях на моль ПП) многоатомного спирта, содержащего > 2 ОН-групп (напр. глицерин, полиглицерин, маннит, сорбит, пентаэритрит, 1,2,6-гексантриол (V), 1,2,4-бутантриол или триметилолпропан). Вместо двухосновных к-т применяют также оксикислоты с мол. в. 75—800. В качестве катализаторов используют рицинолеат К (VI), олеат К, тетрадеканоат Na, стеарат Li, лаураты Cs и К, линолеат Na, каприлат Li, хинолин, меламин, морфолин, метилморфолин, 2,4,6-триметил-5,6-дигидро-1,3,5-дитиазин(тиалдин) (VII), N-оксиэтил-, N-оксибутилморфолин, гидрат окиси тетраэтаноламина, триэтаноламин или гидразин. Рекомендуют получать губку по следующим рецептам (вес. ч.): 1) вода 1, VI 1, ПП (74% I, 9% II, 9% III, 2% воды и 2—8% V на моль ПП) 20—40; 2) вода 1—3, VII 2—6, ПП (2—15% II, 74,4% I, 2,3% воды, 4,6% V, 9,3% IV на моль ПП, аминоэквивалент 400—700) 20—35. Для получения губки ПП быстро смешивают с остальными ингредиентами, полученную смесь выливают в соответствующую форму и оставляют на некоторое время при $\sim 20°$ и атмосферном давлении. После окончания вспенивания продукт вулканизуют при 52—121°. Готовая губка мягка и эластична, имеет высокое сопротивление истиранию и раздиру. Подбирая состав ингредиентов в смесях, можно получать губки с различной скоростью восстановления после сжатия. А. Донцов

9П333. **Обработка пигментов.** Newton Edwin B., Sears Daniel S. Treatment of pigments. [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2882177, 14.04.59.—Моноокись или двуокись Si (I) обрабатывают при 150—300° алифатич. или арилалифатич. полиоксисоединениями с 2—23 атомами С и 2—8 ОН-группами, последние расположены на одном конце молекулы вблизи друг друга. Эти соединения содержат С, Н и О. Обработанную I применяют для усиления каучуков. Для обработки применяют соединения: 1,1,1-триметилол-2,4,4-триметилпентан, глицерилмонорицинолеат, пентаэритритилмоноолеат, глицерилмонолаурат или 1,1,1-триметилолгексан, которые вводят в кол-ве от 2,5 до <30 вес.% на I. Частицы I имеют длину 50—600 *мμ*; уд. поверхность 60—200 *м²/г*, отношение ширины к длине 1 : 10—50. Пример: моноокись Si с размером частиц 300 *мμ*, уд. поверхностью 95 *м²/г* и 7% связанного N обрабатывали 5 и 10% монолаурата (II) в спирт. р-ре. Резины из НК, наполненные 65% моноокиси Si (необработанной и обработанной 5 и 10% II), имеют соответственно сопротивление разрыву 260, 291, 265 *кГ/см²*; модуль (300%) 117, 134, 112 *кГ/см²*; относительное удлинение 515, 575, 540%; сопротивление истиранию 314, 200, 152 *см³/л.с.час*. В. Глаголев

9П334. **Эластомер, содержащий органокаолин.** Hardy Edgar E. Elastomer having dispersed therein an organo clay. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2883357, 21.04.59.—Поверхность твердых гидрофильных соединений (I) с большой уд. поверхностью, обладающих ионообменными свойствами, напр. каолина, силикатов 2- и 3-валентных металлов, модифицируют при повышенной т-ре $\geqslant 1$ вес.% соединений класса моно-N-замещенных карбамилгалогенидов, моно-N-замещенных тиокарбамилгалогенидов, *бис*-(моно-N-замещенных) мочевины или тиомочевины, напр. моно-N-алкил-(арил)-карбамилхлорида, N-октадецилкарбамилхлорида, N,N'-диоктадецилмочевины. Модифицированные соединения I вводят в эластомеры. Пример: 100 *г* каолина с влажностью 17% и 500 *мл* толуола нагревают с обратным холодильником при перемешивании, добавляют 0,17 моля N-октадецилкарбамилхлорида, растворенного в 100 *мл* толуола. Р-цию ведут 8 час. при 80° при перемешивании; в процессе р-ции образуется газообразный HCl. Вавесь охлаждают, фильтруют, осадок дважды промывают толуолом и сушат в вакууме 20 час. при 68°. Анализ каолина до и после обработки, соответственно (%): С 0,12, 19,5; Н 1,22, 4,63; зола 95,9, 71,22; N 0,2, 1,28; Cl 0, 2,49. Результаты анализа показывают, что N-октадецилкарбамилхлорид прочно присоединяется к каолину. В. Глаголев

9П335. **Наполнители для резины.** Roberts Hugh Leithead. Fillers for rubber. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 838903, 22.06.60.—Включение в кристаллич. решетку $CaCO_3$ (I) небольшого кол-ва Са-солей некоторых неорганич. оксикислот элементов 3, 4, 5, и 6 А групп периодической системы (за исключением N), напр. силикатов, алюминатов, боратов, фосфатов, арсенатов, молибдатов, вольфраматов и фторсульфатов, заметно повышает активность I как наполнителя каучука. Это осуществляют прибавлением 4—10 вес.% (на $Ca(OH)_2$) р-римой соли, напр. силиката или алюмината Na или их комбинации к реакционной смеси до, во время или после карбонизации извести пропусканием CO_2. Кол-во растворимой соли должно быть таким, чтобы в осажденном I содержалось 1—10 (предпочтительно 3—7) вес.% соответствующей Са-соли. Модифицированный I повышает модуль и сопротивление раздиру резины из НК, но несколько снижает сопротивление разрыву. Ю. Д.

9П336. **Вулканизация каучука.** Укаи Нобуо, Акияма Йоситака. [Ника гому кабусики кайся]. Японск. пат. 2333, 11.04.59.—В качестве дополнительного ускорителя применяют 0,5 ч. (на 100 ч. каучука) соли жирной к-ты, содержащей > 8 атомов С, и алифатич. или алициклич. амина. Основной ускоритель — 1 ч. меркаптобензотиазола. Ускоритель устраняет скорчинг, облегчает последующую обработку смеси. В качестве аминов применяют циклогексиламин, циклооктиламин, изобутиламин, амиламин, диэтиламин, триэтиламин, гексаметилендиамин и др. Г. Мельников

9П337. **Полуэбониты.** Taylor Keith Reeve. Semi-ebonites. [Monsanto Chemicals Ltd]. Англ. пат. 836201, 1.06.60.—Для получения наполненных светлоокрашенных полуэбонитов применяют 5—25 вес.% (на каучук) S-содержащих вулканизующих агентов, выделяющих S при т-ре вулканизации, напр. органич. полисульфиды с целью из $\geqslant 2$ атомов S типа тиурамполисульфидов, а также полисульфидные производные гетероциклич. соединений, такие, как N : N'-дитиоморфолин. Чтобы не вызывать изменения цвета полуэбонита, кол-во свободной S должно быть $\leqslant 5$ вес.% (от веса каучука). Г. Ронкин

9П338. **Способ крепления корда к резине.** Waller Richard C. Method of bonding cord to rubber. [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США, 2917422, 15.12.59.—Корд (К) сначала пропитывают под небольшим натяжением (напр., 0,005 *г/денье*) разбавленным до конц-ии ~ 7 вес.% водн. пропиточным составом, сохраняя такое натяжение некоторое время, чтобы состав смочил К и частично проник в промежутки между элементарными волокнами, чем устраняется их трение друг о друга после сушки К. Затем повышают натяжение К (напр., до 0,015 *г/денье*), чтобы вытянуть и сблизить элементарные волокна в плотный слой, уменьшив промежутки между ними, и вторично пропитывают мокрый К водн. пропиточным составом

большей конц-ии (напр., 15—25 вес.%), чтобы обеспечить сцепление К с резиной. Далее К сушат под натяжением и обкладывают резиной. Пример. Вискозный К предварительно пропитывают латексом, разбавленным водой до конц-ии 0,2—10%, а затем 20%-ным латексно-резорцинформальдегидным составом. Применение предварительной пропитки значительно повышает усталостную прочность К и улучшает прочность связи его с резиной. И. Шмурак

9П339. **Бесконечный ремень для высоких скоростей.** Runton Leslie A. High speed endless belt. [The Russell Manufacturing Co.]. Пат. США 2892748, 30.06.59.—Бесконечный ремень (Р) представляет собой плоскую ленту (Л), состоящую из большого кол-ва параллельных слоев предварительно вытянутого корда из прочного ацетилцеллюлозного волокна, сохраняющего свои размеры. Л готовят с помощью устройства, где нити корда (напр., три) проходят в направляющих роликах через ванну с жидким составом, содержащим пластичный материал; затем сырая Л проходит сушку ИК-лучами и поступает на закатку. Даны чертежи и описание станка для сборки Р. Л укладывают на вращающихся дорнах сборочного станка так, чтобы каждый последующий слой перекрывал стыки предыдущего слоя. Поверх последнего слоя Л накатывают несколько слоев ткани. Над станком с вращающимся собранным Р включают ИК-обогреватель для размягчения термопластичного материала и получения монолитного Р. Собранный Р вулканизуют и режут на ремни необходимой ширины. В. Глаголев

9П340. **Способ изготовления окрашенных вулканизованных изделий.** Veyrie Charles, Louedec Hubert. Procédé de fabrication d'objets vulcanisés colorés. [Cie Générale d'Électricité]. Франц. пат. 1209722, 3.03.60.—При серийном произв-ве резиновых изделий, окрашенных в несколько цветов, в основную неокрашенную смесь на машине, где изготовляют данное изделие, вводят ту или другую цветную маточную смесь. Способ можно применять, напр., в произв-ве цветной изоляции для электрич. кабелей. Г. Щербачев

9П341. **Крепление резины к металлу.** Formanek Robert J., Wilson Matthew W. Composition, article and method. [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2912355, 10.11.59.—Частично окисленные мыла алифатич. жирных к-т — уксусной, бензойной, масляной, олеиновой, пропионовой и т. п.— и тяжелых металлов — Co, Cu, Fe, Pb, Hg, Ni, Ag,— введенные в кол-ве 0,1—10% (предпочтительно 1—4%) от веса каучука в резиновую смесь, в клей или отложенные на поверхности металла, обеспечивают после вулканизации весьма высокую адгезию резины к Cu, Fe, Pb, Sn, Zn и их сплавам. Мыла окисляют 24—72 час. на воздухе или в атмосфере O_2 при 150—170°. Указанные композиции применяют при изготовлении покрышек с металлокордом и в кабельной промышленности.

Ю. Маркин

9П342. **Применение тройных сополимеров для производства многослойных материалов.** Wilson Howard L., Robinson Samuel B., Smith Winthrope T. Method of laminating using tripolymer cements and articles made therefrom. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США, 2825675, 4.03.58.—Гибкий, эластичный, многослойный материал получают: 1) из низкотемпературного вулканизующегося бутилкаучука с йодным числом 0,5—40 и мол. весом > 20 000; 2) из каучукообразного в-ва с высокой степенью ненасыщенности с йодным числом, лежащим между значением для бутадиенстирольного каучука и 451, напр. диенстирольный сополимер, НК или их смесь. Между двумя слоями из 1 и 2 помещают слой сополимера, полученного полимеризацией по Фриделю — Крафтсу 100 вес. ч. изобутилена, 400—500 ч. бутадиена и 5—50 ч. алифатич. сопряженного диолефина с 5—8 атомами С, напр. изопрена, имеющего йодное число по Вийсу ⩾40 и вязкость по Муни 28—75 (8 мин.) при 100°. Все три слоя содержат вулканизующие агенты и вулканизуются. Склеивающая сила тройного сополимера составляет 2,7 *кГ/см* при скорости отрыва 50 *мм/мин*.

Ю. Васильев

9П343. **Улучшение процесса изготовления листовых резиновых материалов.** Saul Walter, Percival John Joseph, Greenaway Robert Walter. Improvements relating to the production of rubber composition sheet material. [Semtex Ltd]. Англ. пат. 843763, 10.08.60.—Процесс изготовления резиновых пластин с мраморным рисунком для покрытий полов и облицовки стен состоит из трех стадий. На первой стадии дублируют 3 листа резиновой смеси из НК или СК, из которых два имеют одинаковую окраску, а третий, находящийся между ними,— другую; возможно применение большего кол-ва неодинаково окрашенных листов, располагающихся в различном порядке. Один из двух одинаково окрашенных листов в 5—15 раз толще остальных (напр., 5—20 *мм* и 0,38—2,5 *мм*) и является основой. Резиновые смеси содержат 2—200 вес.% (от каучука) волокнистого наполнителя, напр. асбеста, и 1—40 вес.% полностью или частично совмещающейся с каучуком термопластичной смолы, напр. кумароновой или стиролбутадиеновой. Дублированные листы пропускают через 2 зазора каландра и вулканизуют полученную пластину, имеющую мраморный рисунок. Ю. Дубинкер

9П344. **Ленты, приклеивающиеся при надавливании.** Butler Geoffrey Langford. Pressure-sensitive adhesive webs. [Adhesive Tapes Ltd]. Англ. пат. 845052, 17.08.60.—Для обеспечения прочной связи липкого слоя с основой, напр. пленкой из регенерированной целлюлозы, поливинилхлорида и т. п., применяют промежуточные слои, представляющие собой композиции на основе привитых сополимеров НК или СК с алкидными смолами, каучуками и мягчителями. Кол-во привитого сополимера в этих композициях должно быть равно 15—50 вес.%. Пример. Композицию состава (вес. ч.): привитой сополимер НК (50%) и метилметакрилата 100, нитрильный каучук 40, жидкий сополимер бутадиена и акрилонитрила 40, хлорированный дифенил 40, растворяют в смеси толуола и метилэтилкетона (3 : 1) до получения 7—15%-ной пасты и наносят на пленку из поливинилхлорида в кол-ве 1—3 *г/м²*, после чего покрывают липким слоем.

Ю. Дубинкер

9П345. **Состав против прилипания.** McCord Harold A. Coating composition and process. [MLLK Corp.]. Пат. США 2885295, 5.05.59.—Для предотвращения слипания каучуков или резиновых смесей и прилипания их к таре при транспортировке и хранении применяют водн. композицию состава (об.%): водорастворимое мыло (I) 1—90 (предпочтительно 5—10), водонерастворимое мыло (II) 1—90 (предпочтительно 15—25), S ⩽ 10 (предпочтительно 1—10), инертный наполнитель ⩽ 80. Применяют композицию с соотношениями I : II = 1 : 1,5—5. В. Глаголев

9П346. **Способ идентификации каучуков.** Miller Alfred L., McNall Lester R., Rehner John, Jr. Method for identifying rubber. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2904693, 15.09.59.—Для определения каучука с малой ненасыщенностью, в частности в смеси с каучуком с большей ненасыщенностью, в него вводят 0,1—10 вес.% металлич. соли жирной к-ты с 2—18 атомами С, напр., стеарат Zn. Часть соли содержит радиоактивный Zn^{65}, причем активность мыла равна $6 \cdot 10^{-5}$—$6 \cdot 10^{-1}$ *μкюри/г*. По активности образца определяют содержание каучука. В. Шершнев

См. также: действие радиации на электрич. свойства 9Р41. Гидрохлорид каучука 9П180. Полибутадиен 9Р71. Полихлоропрен, вязкость р-ров 9Д17. Силиконовый каучук, крепление к стеклу 9П203. Полиизобу-

тилен 9Р53. Действие радиации 9Р86. Фтор-каучуки 9П23. Новые эластомеры 9П5. Релаксация напряжения 9Р33, 9Р34. Неопреновый клей 9П89. Пластификаторы, анализ 9Д195. Усиление полистиролом 9Р34. Каптакс, меченный S^{35} 9Ж254. Органич. тиосульфенаты, применение в резиновых смесях 9Л93. Антиозонанты 9Л140. Корд 9П360, 9П361, 9П366. Подошва резиновая 9П641. Обкладка эбонитом 9И216. Гуммирование насосов 9И219. Герметики 9П80, 9П81. Найлоновое волокно в рукавах и ремнях 9П348. Каучуки в ракетном топливе 9М205. Композиции с пластмассами 9П34, 9П45. Клейкая лента 9П206. Резина в произ-ве ковров 9П583.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *А. А. Конкин*

9П347. **Зефран — акриловое волокно.** Overby J. R., Woessner H. N. Zefran — dow chemical's acrylic fibre. «Canad. Text. J.», 1960, **77**, № 21, 35—42 (англ.).—Свойства и особенности переработки штапельного волокна зефран по хлопчатобумажной, камвольной и аппаратной системам прядения, в ткачестве и процессе вязания. Х. Виллемсон

9П348. **Найлоновое волокно — хороший перспективный материал.** Vanstone D. T. Nylon yarn makes good design material. «Design Engng», 1960, **6**, № 10, 60—62, 64 (англ.).—Физ.-мех. и физ.-хим. свойства найлонового волокна и промышленное использование этого волокна (в качестве фильтровальных материалов, транспортерных лент, шлангов, канатов, войлока для бумагоделательных машин и т. д.). Х. Виллемсон

9П349. **Перспективы производства волокна в Японии.** Осима Такао. «Касэн гэппю, Japan Chem. Fibres Monthly», 1960, **13**, № 4, 1—10 (японск.)

9П350. **Рост спроса и потребления химических волокон за 1953—1959 годы в Японии.** Накамура Кимихидэ. «Касэн гэппю, Japan Chem. Fibres Monthly», 1960, **13**, № 6, 2—24 (японск.)

9П351. **Использование различных материалов в производстве искусственного шелка с точки зрения их стоимости.** Наканиси Хадзимэ. «Когё дзайрё, Engng Mater.», 1960, **8**, № 3, 107—110 (японск.)

9П352. **Исследование процесса хлорирования поливинилхлорида методом меченых атомов.** Разуваев Г. А., Смолян З. С., Петухов Г. Г., Лазарис А. Я., Гладышев Е. Н. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 197—202.—Изучался процесс хлорирования поливинилхлорида в среде хлорбензола, в присутствии инициаторов азоизобутиронитрила и перекиси бензоила, меченных C^{14}. Выяснено, что при этом не происходит отщепления цианизопропильных, фенильных и бензоатных концевых групп. Образующиеся в процессе распада инициатора радикалы не входят в макромолекулу хлорированной смолы. Л. Носова

9П353. **Изучение полиазиновых волокон — новых полиамидных волокон с пиридиновыми циклами в главных цепях макромолекул. VII. Свойства полимеров и волокон.** Okada Akira, Ishizuka Osamu, Kato Jo, Ueda Shigeyuki, Muroi Tadashi, Ikoma Ichiro. «Сэнъи когё сикэнсё кэнкю хококу, Bull. Text. Res. Inst.», 1960, № 53, 1—8 (японск.; рез. англ.).—Найдено, что полиамидные волокна на основе гомо- или сополиамидов с пиридиновыми циклами в главных цепях макромолекул по своим физ.-мех. и физ.-хим. свойствам близки к обычным синтетич. волокнам. Сополиамидные волокна могут найти практич. применение: они имеют высокий модуль Юнга и хорошо окрашиваются. Для определения T_g и т-ры плавления полиамидов использован дилатометрич. метод. Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 5П379. Из резюме авторов

9П354. **Действие полиакриловых и полиметакриловых кислот на синтетические волокна.** Grazioli Dario, Ronzoni Isidoro. Azione dei polimeri degli acidi acrilico e metacrilico sulle fibre sintetiche. «Tinctoria», 1960, **57**, № 2, 45—51 (итал.).—Изучены условия образования продуктов р-ции полиакриловых (I) и полиметакриловых (II) к-т с полиамидными волокнами из полиамидов 6, 66 и 11. I и II, применяющиеся для шлихтования и отделки, образуют с волокном преимущественно имидополиакриловые к-ты, в то время как образование амидополиакриловых к-т является мало вероятным. Пропитка волокон велась ~3%-ным р-ром полимера с различным мол. весом при т-ре 40° с последующим отжимом до влагосодержания 66% и содержания в волокне 2% полимера. Сушка образцов проводилась при т-рах 50, 75, 100, 125, 150 и 175° в течение 1 часа для различных образцов. Установлено, что кол-во связанного с полиамидом полимера больше в случае **I**, чем в случае применения **II**, и в значительной степени зависит от т-ры. Напр., при т-ре 100° кол-во прореагировавшего с полиамидом 6 I составляет 1,20%, при 175° 9,42%, а для II 0 и 11,8% соответственно. Степень полимеризации полиамидов при этом не имеет существенного значения. Наибольшей способностью к реакции с I и II обладает полиамид 6, а наименьшей — полиамид 11. Х. Виллемсон

9П355. **О процессах и механизме старения синтетических волокон. II. Исследования в области стабилизации полиамидных волокон.** Токарева Л. Г., Михайлов Н. В., Потемкина З. И., Ковалева М. В. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 11, 1728—1738 (рез. англ.).—В результате исследования большого кол-ва антиоксидантов и люминофоров на изменение свойств полиамидных волокон (В) показано, что эффективным стабилизирующим действием обладают ароматич. диамины и их производные. Наиболее эффективным стабилизатором свойств полиамидных В является N,N′-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин (I) и N,N′-фенилциклогексил-*n*-фенилендиамин. Установлено, что при длительном воздействии на В высоких т-р, напр. при 150° в течение 100—150 час., прочность В, стабилизированных I, сохраняется на 80—85%, в то время как прочность нестабилизированного В сохраняется только на 20—25%. Изучали изменение физ.-мех. свойств В, стабилизированных I, в широком интервале т-р. При кратковременном воздействии на обычное В высоких т-р в среде N_2, а на стабилизированное I и на воздухе происходит обратимое изменение прочности В, тогда как при воздействии этих т-р на обычное В на воздухе происходит необратимое изменение свойств В, связанное с изменением хим. состава полимера. Установлено, что в В, стабилизированном I, при длительном нагреве не происходит необратимых хим. процессов, т. е. применение I полностью защищает полиамидные В от окислительного воздействия. Некоторые люминофары, напр. оксифенилбензоксазол (II), могут обладать одновременно свойствами, характерными для термофоров. Введение в полиамиды I и II повышает не только термостойкость, но и светостойкость полиамидных волокон. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 22, 90781. Из резюме авторов

9П356. **Зависимость прочности вискозного волокна от свойств целлюлозы.** Такахаси С., Фудзиока Я. «Сипа гикёси, pulp. J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, **13**, № 12, 860—867 (японск.; рез. англ.).—Исследовано прядение волокон из вискозных р-ров, полученных из различных целлюлоз (Ц) (сульфитной, предгидролизной сульфатной, из мягких и твердых пород древесины, высоко- и низковязкой, с различным содержанием α-целлюлозы). Найдено, что увеличение отношения прочности в мокром состоянии к прочности в сухом состоянии и устойчивость к изгибу вискозного волокна в случае Ц с повышенным содержанием низкомол. фракций достигаются с тр-

дом. Показано, что прядомость играет важную роль для получения качественного волокна.

По резюме авторов

9П357. О сложных эфирах целлюлозы с жирными кислотами. Bouvard Albert. A propos des esters que forme la molécule de cellulose avec les acides gras. «Ind. text.» (France), 1960, № 876, 49—52 (франц.).—Обзор патентов на способы получения сложных эфиров целлюлозы с насыщ. и ненасыщ. низшими и высшими жирными к-тами или их производными, содержащими в некоторых случаях азот, фосфор или хлор, а также на способы получения смешанных эфиров целлюлозы, исходя из неполностью этерифицированной ацетилцеллюлозы или этилцеллюлозы. Начало см. РЖХим, 1960, № 21, 87008. Х. Виллемсон

9П358. Процесс получения полипропиленового волокна. Zukor L. J. Exploring fabrication techniques. «Plast. Technol.», 1960, 6, № 6, 54—55 (англ.).—Исследования показали, что прочные волокна из полипропилена могут быть получены из полимера высокого мол. веса (низкий показатель индекса расплава) и высокой степени кристалличности (высокая плотность). Максим. прочность волокон достигается при относительно низкой т-ре расплава и высоких т-рах ориентации. Для формования применялся экструдер с диаметром шнека 38 *мм* и отношением длины шнека к его диаметру 24 : 1. Экструдер также имел на цилиндре приспособление для промежуточного отсоса летучих. Из экструдера выдавливались через отверстие диам. 1,32 *мм* 18 нитей, которые без натяжения поступали в водн. ванну, а затем происходила вытяжка нитей при повышенных т-рах. Оптимальные результаты получены при следующих условиях: индекс расплава полипропилена 1,27; т-ра экструзии 218,3°, т-ра водяной ванны 48,9°, т-ра вытяжки 176,7°. При этих условиях прочность волокон 8,01 *г/денье*. В. Лапшин

9П359. Оригинальный метод производства поливинилхлоридного волокна, разработанный в Японии. Сиба Дзиро. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, 4, № 9, 65—72 (японск.).

9П360. Влияние аминов на процесс формования вискозного волокна. Шевченко А. С., Конкин А. А., Серков А. Т. «Хим. волокна», 1960, № 4, 27—30.—Исследовано влияние ряда аминов на изменение свойств вискозы при созревании и на процесс формования волокна. Показано, что циклогексиламин, триэтиламин, триэтилентетрамин несколько ускоряют процесс созревания вискоз по показателю зрелости, замедляют скорость разложения ксантогената целлюлозы в процессе формования, снижают набухание свежесформованного несушеного волокна и повышают структурную однородность последнего. При получении вискозного кордного волокна с прочностью 34—35 *ркм* в качестве модификатора может быть рекомендован циклогексиламин. Из резюме авторов

9П361. Корд из синтетических волокон. Mercx F. Les cordes en textile synthétique. «РАСТ», 1959, 13, № 6, 502—514 (франц.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5П385.

9П362. Изучение термообработки поливинилспиртовых волокон. IV. Малый угол рассеивания и большой угол отражения. Mochizuki Takani. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 2, 200—205, A14 (японск.; рез. англ.).—На большом кол-ве поливинилспиртовых волокон были измерены с помощью дифрактометра углы рассеивания и отражения рентгеновских лучей. Установлена зависимость этих углов от т-ры тепловой обработки волокна. Найдено, что интенсивность интерференции угла рассеивания в меридиональном направлении и угла отражения в экваториальном изменяется от условий термообработки. С увеличением т-ры термообработки увеличивается также периодичность, определенная по максим. углу рассеивания. Установлена тесная зависимость между периодичностью и величиной кристаллов вдоль оси волокна. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 6П373. И. Козлов

9П363. Поведение текстильных волокон при сжатии. Backer Stanley. Compressional behavior of textile fibers. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 5, 405—407 (англ.).—Изучалось продольное сжатие моноволокон полиэтилена (диам. 1,27 *мм*), найлона (диам. 0,23 *мм*) и сарана (диам. 0,25 *мм*). Отношение высоты образцов к их диаметру изменялось в пределах от 0,4 до 2,0. На основе полученных кривых нагрузка — деформация сжатия найлона и полиэтилена построена кривая изменения их начального модуля сжатия в зависимости от отношения высоты образца к его диаметру. Для найлона точка текучести образца зависит от размера образца, для полиэтилена геометрия образца не отражается на положении точки текучести. В обоих случаях предел текучести при сжатии наступает при значительно меньших напряжениях, чем при растяжении. Начальный модуль сжатия уменьшается с уменьшением длины образца. Экстраполяция эксперим. данных показывает, что начальный модуль сжатия бесконечно длинных образцов найлона и полиэтилена равен модулю растяжения этих волокон. А. Роговина

9П364. Поведение текстильных волокон при сжатии. Miles John B. Compressional behavior of textile fibers. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 5, 408—409 (англ.).—Изучалось одноосное сжатие на образцах щетины найлона 66 (со степенью вытяжки, равной 4—5), диам. 1,5 *мм* и высотой, изменявшейся от 2,2 до 2,7 *мм*. Для распрямления щетины она предварительно выдерживалась 30 мин. в кипящей воде под нагрузкой 1 *кг* ($\sim$0,5 *г/денье*). При деформациях до 1% кривые растяжения и сжатия совпадают, при больших деформациях резко расходятся. При деформации в 2% напряжение сжатия на 15% меньше напряжения растяжения. Кривые растяжения наклонены к оси нагрузок, кривые сжатия — к оси деформаций. Максим. напряжение сжатия составляет 0,45 *г/денье*. Степень эластичности при деформациях, больших 10%, при сжатии и растяжении одинакова; при деформациях, меньших 10%, эластичность волокна при сжатии меньше, чем при растяжении. Характер кривых сжатия при 25 и 100° одинаков, но при 100° действующее усилие составляет всего лишь 0,45 от соответствующего усилия при 25°. Деформации сжатия $>$5% при 100° необратимы. Разница в поведении ориентированного найлона при сжатии и растяжении показывает, что поведение ориентированного волокна при изгибе не может быть предсказано только на основе изучения его поведения при растяжении. А. Роговина

9П365. О прочности природных и синтетических волокон. Такаги Такэо. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 496—502 (японск.)

9П366. Сравнение методов испытания нитей на многократное растяжение. Носов М. П., Гойхман А. Ш. «Хим. волокна», 1960, № 4, 42—48.—Три метода испытания на многократное растяжение тождественно воспроизводят одни и те же режимы утомления во времени, поэтому усталостные характеристики нитей, полученные по этим методам, являются полностью сравнимыми. Колич. трансформация результатов любого из этих методов по другому методу может внести много нового в изучение механизма утомления нитей и корда. Для одних и тех же материалов эквидистантные кривые выносливости должны получаться для любых методов многократного растяжения, независимо от свойств материала. Необходимым требованием этого условия является сохранение при испытании постоянства какого-либо параметра деформирования.

Из резюме авторов

9П367. Температурная зависимость двойного лучепреломления волокон. II. Температурная зависимость

двойного лучепреломления акриловых волокон. III. Сравнительное изучение зависимости двойного лучепреломления от температуры для различных акриловых волокон. Okuaki S., Hasegawa S., Onooka R., Agatsuma N. «Сэнъи когё сикэнсё кэнкю хококу, Bull. Text. Res. Inst.», 1959, № 51, 27—32; 33—35 (японск., рез. англ.).—Приведены результаты изучения зависимости двулучепреломления акриловых волокон от т-ры. Данные измерений отвечают уравнению $\Delta n = C_1 - C_2 \ln\left(1 - \frac{T}{T_\infty}\right)$, где C_1, C_2 — константы, T_∞ — верхний предел т-ры (соответствует т-ре плавления полимера), T — т-ра в °С. Характер изменения Δn по мере повышения т-ры рассматривается с точки зрения протекания процесса плавления. Исходя из этого, приводится зависимость между Δn и изменением свободной энергии в процессе плавления (отнесенной к единице объема Δv) $l^{\alpha,\,\Delta n} = \Delta Fv$, где α — константа. Наблюдается два типа кривых $\Delta n = f(T)$ для различных акриловых волокон. Рассмотрена зависимость между характером кривой $\Delta n = f(T)$ и механич. свойствами волокон. Сняты кривые, выражающие зависимость Δn от T для следующих акриловых волокон: экслан, зефран, кашмилон, орлон, канекалон, динель X-54. В работе показано, что каждому виду волокна отвечает своя определенная зависимость Δn от T. Поэтому особенности в характере кривых, выражающих эту зависимость, могут быть использованы для целей идентификации акриловых волокон. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 17, 71820. З. Файнберг

9П368. **Метод количественного определения искусственного целлюлозного волокна в смесях с хлопком.** Graliński Mirosław. Metoda oznaczania ilościowego sztucznego włókna celulozowego w wieszankach z bawełną. «Prace Inst. włókienn.», 1960, 10, № 2, 1—21 (польск.; рез. англ., франц., нем., русск.).—Критически рассмотрены методы колич. анализа смесей. В результате были выбраны для исследований 3 метода, при этом один из них после предварительных экспериментов оказался непригодным. Исследованы разные сорта хлопка и определены средние коэф. поправки для этих методов анализа хлопка, основанных на растворении искусств. волокна в р-ре Маршалла в разных условиях. После проведения нескольких серий контрольных анализов смесей обоих компонентов был выбран оптимальный метод. Показана зависимость точности результатов от состава смеси и сорта хлопка. Приведена инструкция для определения состава смесей. По резюме автора

9П369. **Кислотостойкие ткани из синтетических волокон.** Witkowski Ireneusz. Tkaniny kwasoodporne z włókien syntetycznych. «Prace Inst. włókienn.», 1960, 10, № 1, 69—94 (польск.; рез. англ., франц., нем., русск.).—Приведены условия анализа тканей для одежды из кислотостойких волокон шерсти. Исследована их пригодность для эксплуатации на предприятиях хим. пром-сти. Результаты исследования отечественных тканей сравнены с результатами исследования тканей других стран. Проведен отбор и даны характеристики синтетич. волокон наиболее пригодных для применения в кислотостойких тканях. Указана экономич. целесообразность использования синтетич. волокон для изготовления кислотостойких тканей, пригодных для спецодежды рабочим хим. пром-сти. См. также РЖХим, 1960, № 13, 55293. Из резюме автора

9П370. **Искусственные волокна. Вып. I. Найлон и тетрон.** Мидзутани Кюити. Токио, Сангё тосё кабусики кайся, 1958, 457 стр., илл., 900 иен (японск.)

9П371. **Синтетические волокна. Fibre sintetice.** (Minister. Industr. Petrol. şi Chim.), Bucureşti, Ed. tehn., 1960, 449 p., ill., 31,20 lei. (рум.)

9П372. **Очистка терефталевой кислоты.** Robertson John Skinner, Macnab, Davidson George Cameron. Purification of terephthalic acid. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 835626, 25.05.60.—Процесс очистки терефталевой к-ты (ТК), полученной, напр., при окислении кислородом воздуха диалкилбензола, от окрашенных примесей, по которому ТК растворяется в фенилуксусной к-те, напр., в *о*- и *м*-изомере или в их смеси, при нагревании, а затем охлаждением р-ра до т-ры, превышающей на 10° т-ру плавления р-рителя, ТК выкристаллизовывается. Пример. 24 ч. ТК, полученной при окислении кислородом воздуха параксилола в присутствии бромидов Mn и Co в среде пропионовой к-ты, смешивают с 800 ч. *о*-фенилуксусной к-ты и нагревают в атмосфере азота до т-ры плавления *о*-фенилуксусной к-ты, после чего смесь перемешивают и нагревают до т-ры 259°, в результате чего образуется желтый р-р. После фильтрования этот р-р охлаждают до т-ры 120°. При этом выкристаллизовывается 22 ч. ТК, которая отделяется фильтрацией. Остаток *о*-фенилуксусной к-ты удаляют продувкой паром, после чего очищенная ТК белого цвета высушивается. Х. Виллемсон

9П373. **Полимеры 4,6-*бис*-трихлорметил-1,3,5-триазина.** Grundmann Christoph J., Kreutzberger Alfred. Polymers of 4,6-*bis*-trichloromethyl 1,3,5-triazine. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2884383, 28.04.59.—Линейные полимеры — продукты поликонденсации приблизительно эквимолярных кол-в алкиленполиаминов, молекулы которых содержат 2—10 атомов С и 2—4 NH_2-группы, с 4,6-*бис*-трихлорметил-1,3,5-триазином общей ф-лы (I), где R = H, алкил с 1—4 атомами С, циклогексил, фенил, толил и хлорфенил, и способ получения этих полимеров. Пример 1. 10 вес. ч. (0,029 моля) 2-метил-4,6-*бис*-трихлорметил-1,3,5-триазина и 2,5 вес. ч. (0,042 моля) этилендиамина растворяют в 25 вес. ч. *м*-крезола; р-р нагревают в течение 4 час. при 205—210°, в результате чего выделяется хлороформ. После удаления *м*-крезола в вакууме остаток представляет собой красновато-коричневый реакционный продукт, плавящийся при 85—95°. Этот продукт с целью очистки экстрагируется кипящим спиртом и ацетоном, после чего он становится слегка желтоватым порошком, который не плавится, разлагаясь при т-ре 350°, и не растворяется в обычных органич. р-рителях. По содержанию хлора состав полимера соответствует ф-ле (II), где $n = 2$, $m = 37$. Пример 2. 10 вес. ч. (0,029 моля) 2-метил-4,6-*бис*-трихлорметил-1,3,5-триазина и 3,5 вес. ч. (0,03 моля) гексаметилендиамина нагреваются в 10 вес. ч. диметилформамида в течение 3 час. при 160—170°. После удаления хлороформа продукт р-ции охлаждают и разбавляют 50 вес. ч. ацетона, нагревают некоторое время при кипячении, отфильтровывается и очищается экстракцией кипящими ацетоном, спиртом и четыреххлористым углеродом. В результате получается желтый порошок с т. пл. 194—195°, из расплава которого вытягиваются эластичные волокна. Продукт растворим в нитробензоле и разб. минер. к-тах. Содержание хлора в полимере 10,42% соответствует ф-ле II, где $n = 6$, $m = 8$. А. Волохина

Ф-ла I: CCl_3, CCl_3, N, N, N, R. Ф-ла II: CH_3, CCl_3, N; $[-NH(CH_2)_nNH-]$, N, N, CH_3; CCl_3; m.

9П374. **Полиамиды из ксилилендиамина и алифатической дикарбоновой кислоты, модифицированные 1,4-циклогексан-*бис*-метиламином.** Caldwell John R., Gilkey Russell. Polyamides of xylenediamine and an aliphatic dibasic acid up-graded with 1,4-cyclohexane-*bis*-(methylamine). [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2916476, 8.12.59.—Способ получения волокнообразующих сополиамидов с повышенной т-рой плавления

(250—275°) путем сополиконденсации смеси диаминов, состоящей из 90—50 мол.% *п*- и *м*-ксилилен-α,α'-диаминов (I) (>45—25 мол.% *м*-изомера) и 10—50 мол.% 1,4циклогексан-*бис*-метиламина (II), и насыщ. алифатич. дикарбоновой к-ты, молекула которой состоит из 6—12 атомов С. Волокна из патентуемых сополиамидов отличаются от обычных полиамидных волокон высоким начальным модулем эластичности (в *г*/100 денье при удлинении 1%) равным 70 (против 30—40 для волокон найлон 66). Пример. Берут смесь 0,6 мол. ч. соли *м*-I и адипиновой к-ты и 0,4 мол. ч. соли II и адипиновой к-ты. К 150 *г* этой смеси добавляют 50 *мл* воды, содержащей 0,015 *г* уксусной к-ты, и далее смесь нагревают в стальном автоклаве, который предварительно продувается азотом, до 120°, а затем в течение 20 мин. при 250°. Полученный форполиконденсат затем нагревают при этой т-ре в токе азота при перемешивании для выделения избытка воды и при 255° в течение 30 мин. в вакууме 0,2 *мм*. В результате сополиконденсации получают высоковязкий бесцветный полиамид с т. пл. 255—270°. Волокна, полученные из этого полиамида, имеют высокие физ.-мех. показатели, начальный модуль 65—70 *г*/100 денье.

Х. Виллемсон

9П375. **Полиамиды из ксилилендиамина и алифатических дикарбоновых кислот, модифицированные *транс*-1,4-циклогександикарбоновой или щавелевой кислотами.** Caldwell John R., Gilkey Russell. Polyamides of xylenediamine and an aliphatic dibasic acid up-graded with *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid or oxalic acid. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2916475, 8.12.59.—Линейные волокнообразующие сополимеры с повышенной т-рой плавления на основе ксилилен-α,α'-диамина, содержащие > 50% *м*-изомера и <50% *п*-изомера, и смеси алифатич. дикарбоновых к-т, содержащей > 25 мол.% насыщ. алифатич. дикарбоновой к-ты с 6—12 атомами С в молекуле, напр. адипиновой или себациновой к-т, и >10% щавелевой или *транс*-1,4-циклогександикарбоновой к-т. Волокна из этих сополиамидов отличаются высоким начальным (при удлинении 1%) модулем эластичности, составляющим 70 *г*/100 денье (против 40 для волокна найлон 66 и 55—65 для хлопкового и вискозного волокон), что благоприятствует использованию их для шинного корда. Пример. Смешивают 3 мол. % соли *м*-ксилилен-α,α'-диамина и адипиновой к-ты и 2 мол.% соли этого же диамина и *транс*-циклогексан-1,4-дикарбоновой к-ты. 150 *г* этой смеси и 51 *мл* воды, содержащей 0,015 *г* уксусной к-ты, нагревают в автоклаве после продувания азотом до т-ры 120°, затем давление спускается и далее нагревание продолжается с перемешиванием в течение 20 мин. при 250°. После охлаждения автоклава образовавшийся низкомолекулярный сополиамид выгружается и помещается в реактор, снабженный мешалкой, короткой дистилляционной колонкой и вводом очищ. азота; в реакторе продукт нагревается при т-ре 250° и перемешивании до удаления воды. Затем т-ра повышается до образования прозрачного расплава и, наконец, расплав нагревается в течение 30 мин. при т-ре 300° в вакууме 0,2 *мм*. В результате процесса получается высоковязкий бесцветный сополиамид, т-ра плавления которого 280—294°. Волокно, сформованное из расплава этого сополиамида, имеет хорошие физ.-мех. и физ.-хим. показатели. Начальный модуль этого волкна составляет 70—72.

Х. Виллемсон

9П376. **Полиамид, содержащий пиперазиновые звенья.** Reith John E. Polyamide containing interlinear piperazine units. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2904536, 15.09.59.—В целях придания высокой накрашиваемости кислотными красителями рекомендуется вводить в макромолекулы полиамидов (в кол-ве 0,2—5 мол.%) пиперазиновые звенья. Для получения таких полимеров следует исходить из тех же соединений, какие берутся для получения полиамидов (например, гексаметилендиамин и адипиновая к-та или капролактам), но добавлять к ним пиперазиновое соединение ф-лы (I), где Z — карбоксил, амино-

$$Z{-}(CH_2)_5{-}N\overset{R}{\langle\rangle}N\underset{R'}{}{-}(CH_2){-}Z \qquad I$$

группа или замещ. аминогруппа, R и R' — водород или низший алкил. Лучше всего сначала образовать соль из I и одного из компонентов полимеризуемой смеси, добавить эту соль к основной массе реагентов и только после этого обычными способами производить полимеризацию. Один из возможных I синтезируется, напр., из пиперазингидрата и дельта-хлорвалеронитрила нагреванием в присутствии KJ как катализатора, а затем гидрированием полученного динитрила под давлением в присутствии кобальтового катализатора.

В. Штуцер

9П377. **Способ стабилизации триацетилцеллюлозы.** Frommelt Horst. Verfahren zum Stabilisieren von Cellulosetriacetat. Пат. ГДР 18339, 11.03.60.—При переработке триацетилцеллюлозы в пленку или другие виды изделий добавляют в качестве стабилизатора в кол-ве 0,5—2% оловоорганич. соединения общей ф-лы $R_1R_2SnR_3R_4$, где R_1 и R_2 одинаковые или различные арилы, в частности фенил, бензил, дифенил, дибензил, алкилфенил или какой-либо другой равноценный радикал; R_3 и R_4 могут быть равны R_1 и R_2, одинаковыми или различными остатками одноосновных к-т, или совместно остатком двухосновной к-ты, R_3 может также равняться R_1 и/или R_2, а R_4 — радикалу $Sn(R_1R_2R_3)$. Наиболее важными стабилизаторами являются: дифенилдиацетатолово, дифенилтиодипропионатолово и тетрафенилолово.

А. Попов

9П378. **Способ производства волокон на основе полиакрилонитрила.** Sundén O., Tunefors S. E. A. L., Sönnerskog S. H. Sätt att framställa fibrer av akrylnitrilpolymerer. [Stockholms Superforsfat Fabriks AB]. Швед. пат. 171513, 31.05.60.—В доп. к пат. 166913 (см. РЖХим, 1960, № 14, 59746) предложен способ произ-ва волокон на основе полиакрилонитрила, отличающийся тем, что прядильный р-р сополимера, содержащего ⩾ 85 мол.% акрилонитрила (АН) и 1—15 мол.% винильного или другого мономера (напр., винилацетата, винилхлорида, винилиденхлорида, акриловой к-ты, акриламида, производных акриловой или метакриловой к-т) и полифункционального соединения (0,001—0,3 мол.%), способного образовать соли или сложные эфиры с одним из мономеров, прядется в осадительную ванну, состоящую из жидких углеводородов с т. кип. 150—300°, напр. из керосина. Пример. 97 *кг* АН, 3 *кг* акриловой к-ты и 120 *г* метиленбисакриламида или 95 *кг* АН, 5 *кг* метилакрилата и 60 *г* триакрилгидротриазина, сополимеризуются при медленном добавлении смеси мономеров в 400 *л* воды, содержащей 1 *г*/*л* персульфата аммония, 1,5 *г* пиросульфата калия и 1 *г* Na-соли лаурилалькотольсульфита с т-рой 50—60° в течение 3 час. Р-ция продолжается 4 часа, после чего выпадает 93 *кг* сополимера с мол. в. ~60 000 по Штаудингеру. 18%-ный прядильный р-р полученного сополимера формуется через фильеру на 500 отверстии с диаметром отверстия 0,15 *мм* в вертикальную трубку длиной 3,5 *м* при скорости выхода струи прядильного р-ра из отверстия фильеры 12 *м*/*мин* и скорости отвода нити из трубки 30 *м*/*мин*. В прядильной трубке противоточно циркулирует осадительная ванна — керосин, не содержащий ароматич. углеводородов с т-рой 130°. После трубки нити поступают в керосин с т-рой 130° и вытягиваются в 5 раз. Затем нити подвергаются усадке на воздухе при т-ре 130° и резке. Полученное штапельное волокно 3 денье имеет прочность 3,0 *г*/*денье*

при удлинении > 40%, оно хорошо окрашивается основными красителями. Х. Виллемсон

9П379. Способ получения высокоориентированных, хорошо извитых полиакрилонитриловых волокон. Steinert Rolf, Seidel Hans. Verfahren zur Herstellung hochorientierter, gut gekräuselter Polyacrylnitrilfäden. Пат. ГДР 18429, 1.04.60.—Для получения волокон (В) с высокой степенью ориентации и хорошим извитком, полиакрилонитрил (П) или его сополимеры прядут в осадительную ванну из алифатич. углеводородов. После удаления р-рителя В вытягивают в соответствующем теплоносителе при 100—200° в 16—40 раз и проводят в свободном состоянии через водн. ванну. Напр., 15% р-р П прядут при ~20° со скоростью 9,4 *м/мин* в метиленхлорид, который удаляют из В током теплого воздуха. Жгут вытягивают в гликолевой ванне (глицерин или гексантриол) при 150° в 2—20 раз, режут и промывают. Получается сильно извитое В с прочностью 36 *ркм* и удлинением 33%. В. Дюрнбаум

9П380. Гидрофобная смола с антистатическими свойствами, формованные изделия из нее и способ их выработки. Walter Andrew T. Static-resistant hydrophobic resin composition, shaped article thereof and method for making latter. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2874023, 17.02.59.—Для получения гидрофобных волокон, пленок и т. п., обладающих антистатич. свойствами, необходимо антистатич. в-во (АВ) вводить в состав исходной смолы. Поэтому рекомендуется перед прядением различных карбоцепных полимеров добавлять к ним в качестве АВ продукт конденсации окисей этилена (I) или пропилена (II) с поливиниловым спиртом (III) среднего и большого мол. веса. Смола должна содержать > 5% этого АВ, лучше всего 7—15% АВ. Для получения АВ конденсируют 1,5—20 ч. I или II с 1 ч. III. В случае сополимеров акрилонитрила (IV) и поливинилхлорида (V), содержащих < 55% IV, лучше всего иметь отношение I : III равным 7—14, а в случае сополимеров, содержащих > 55% IV, оно может быть снижено до 1—3. Р-цию I или II с III проводят в отсутствие катализатора при 80—150°. Наилучшими р-рителями для смол, содержащих рекомендуемое АВ, являются: для полиакрилонитриловых смол — диметилформамид, для сополимеров IV и V — ацетон или ацетонитрил, для полистирола — бензол. В. Штуцер

9П381. Композиции на основе этиленоксалата и полимеров акрилонитрила. Craig Alfred B., Ringwald Eugene L. Compositions of acrylonitrile polymers and ethylene oxalate and process for preparing same. [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2841568, 1.07.58 — Тонкоизмельченный полиакрилонитрил или сополимер 95% акрилонитрила с 5% винилацетата растворяют при перемешивании в этиленоксалате (I) при 180 и 140°, соответственно. Получают прозрачные, гомог. р-ры, содержащие 10% полимера. Применение I в качестве р-рителя обеспечивает получение более стабильных и экономичных р-ров для изготовления волокон и других изделий, чем применение других р-рителей. Вместо винилацетата в качестве сополимеров могут быть взяты винилпиридин или 2-метил-5-винилпиридин. Э. Тукачинская

9П382. Усовершенствование, относящееся к формованию волокна из виниловых полимеров по сухому способу. Perfectionnement à la fabrication de produits extrudés en polymères vinyliques par filature à sec. [Rhovyl]. Франц. пат. 1216549, 26.04.60.—Патентуется сухой способ формования волокна из поливинилхлоридов. Метод характеризуется тем, что подвергают экструзии р-р полимера в нагретой камере. Внутри прядильной установки расположена приемная камера, в которой оставляют полученные волокна достаточно долго при повышенной т-ре, чтобы полностью удалить растворитель. Д. Кантер

9П383. Улучшение качества поливинилхлоридного волокна путем вытяжки. Amélioration à l'étirage des fils de chlorure de polyvinyle. [Rhovyl]. Франц. пат. 1217250, 2.05.60.—Способ вытягивания нитей из поливинилхлорида, отличающийся тем, что нити, выходящие с прядильной машины, после максим. вытяжки, подвергают возможно полной усадке посредством термич. обработки, затем вытягивают на определенную заданную величину при нагревании. Вновь подвергают усадке порядка от 15 до 30%. Полученное волокно обладает улучшенной текстильной переработкой. Д. Кантер

9П384. Процесс прядения из расплава и ориентация полистирольных нитей. Shaw Gilbert. Process for melt spinning and orienting polystyrene filaments. Пат. США 2900220, 18.08.59.—Описан процесс ориентации моноволокна из полистирола или подобных ему полимеров. Метод включает прядение из расплава неориентированного моноволокна, нагревание волокна до 210—330° F при соприкосновении с многочисленными движущимися роликами, нагретыми до этой т-ры. Время соприкосновения волокна с роликами должно обеспечить полное прогревание неориентированного волокна до т-ры ориентации, т. е. т-ры в пределах 210-330° F. Затем волокно на роликах передвигается в изолированную зону, где оно частично охлаждается до определенной контролируемой т-ры. Т-ра в этой зоне тщательно контролируется с тем, чтобы предотвратить охлаждение волокна ниже т-ры ориентации и сохранить волокно в неориентированном состоянии. Неориентированное волокно движется со скоростью движения нагреваемых или охлаждаемых роликов, причем процесс включает также ступень контроля траектории движения, предотвращающую скольжение волокна при соприкосновении с движущимися роликами. Это обеспечивает возможность ориентации волокна под натяжением после его охлаждения до т-ры ориентации. Приведена схема аппаратурного оформления этих процессов. Т. Шейв

9П385. Устройство для прядения полиамидов из расплава через вакуумную камеру. Wildegger Johann. Vorrichtung zum Verspinnen von geschmolzenen Polyamiden aus Vakuumkammern. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1059611, 3.12.59.—Устройство для прядения полиамидов, в частности на основе ε-капролактама, из расплава через вакуумную камеру, в котором удаляются летучие компоненты, в частности мономер, отличающееся тем, что для обеспечения подачи расплава, не содержащего пузырьков, ниже вакуумной камеры расположено вертикальное конич. шнековое устройство, сужающееся книзу, вал которого соединен с валом горизонтального зубчатого насосика, передающего расплав через канал к фильере. Между конич. шнеком и фильерой могут быть установлены последовательно несколько зубчатых насосиков. Х. Виллемсон

9П386. Процесс прядения синтетических волокон из расплава. Risley Eric Ivan. Process for melt spinning synthetic filaments. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 833032, 21.04.60.—Способ прядения из расплава синтетич. волокон высоких номеров с повышенной равномерностью отличается тем, что волокна, по выходе из фильеры с большим числом отверстий в токе инертного газа образуют нить, которая в момент отвердевания выравнивается с помощью направляющего ролика и следующего ролика, расположенного выше намоточного приспособления. При этом угол между направлением нити от фильеры до первого ролика и дальнейшим направлением от первого до второго ролика составляет 5—90°. Для снижения коэф. трения применяются керамич. ролики или ролики с хромированной поверхностью, отполированной песком. Ролики могут быть трубчатыми с внутренним охлаждением. Двойное лучепреломление сформованного с

применением описанного приспособления волокна на 20% выше, чем при прядении без роликов. Пример. Волокно из полиэтилентерефталата формуется из фильеры, имеющей 24 отверстия, при т-ре 285° со скоростью 915 *м/мин.* Среднее денье нити 190. Каждая нить образует дугу, охватывающую на ролике диам. 60 *см*, расположенном на 76 *см* ниже фильеры, угол в 50°. Коэф. вытяжки нити 3,65, равномерность по номеру на коротких участках соответствует коэф. вариации 0,8%. При прядении в тех же условиях, но без роликов этот коэф. составляет 1,7%. А. Волохина

9П387. **Мокрое прядение полиэфирных волокон.** Ucci Pompelio A., Stroud Arthur H. Wet-spinning of polyester fibers. [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2924502, 9.02.60.—Формование полиэфирных волокон производится из 20—40%-ных р-ров линейного синтетич. полимера, являющегося продуктом р-ции поликонденсации не менее одной дикарбоновой к-ты и не менее одного гликоля общей ф-лы $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2—10$, напр., полиэтилентерефталата или полимера из смеси диметиловых эфиров эйкозан-1,20-дикарбоновой к-ты и 8-этилоктадекан-1,18-дикарбоновой к-ты и гликоля, а также полиэфира, модифицированного с помощью в-ва, обрывающего цепь макромолекулы, напр., метоксиполиэтиленгликоля или в-ва, образующего поперечные связи, напр., триметилтримезата или пентаэритрита в водн. феноле, содержащем 1—15% воды в осадительную ванну, содержащую диметилсульфоксид или его 50%-ный водн. р-р, при т-ре от 20° до т-ры кипения коагуляционной среды. Пример. 30%-ный прядильный р-р получают при смешивании 15 *г* полиэтилентерефталата, модифицированного 10% метоксиполиэтиленгликолем с мол. в. ~2000, и 45 *г* р-рителя, содержащего 90 ч. фенола и 10 ч. воды. Смесь нагревается до т-ры 130° при перемешивании до полного растворения, фильтруется и охлаждается до 60°. После этого прядильный р-р с т-рой 60° под давлением азота поступает на прядение в осадительную ванну, содержащую 70% диметилсульфоксида и 30% воды, при т-ре 50°. После промывания кипящей водой нити легко вытягиваются на холоду и обладают хорошей прочностью. Х. Виллемсон

9П388. **Процесс резки полиамидных волокон.** Keefe Robert L., Jr. Process of cutting polyamide filaments. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2887155, 19.05.59.—Способ резки поликапрамидного штапельного волокна, заключающийся в том, что волокно после непрерывного прядения и вытягивания со скоростью подачи нити 3200 ярдов/мин. направляется на непрерывную резку. Предварительно нити подвергают воздействию горячего, влажного воздуха, содержащего 0,1—0,01 фунта водяных паров на фунт сухого воздуха. Т-ра воздуха на 10° выше т-ры кипения воды, ниже т-ры плавления полимера и равна 110—200°. Время воздействия воздуха на нить не превышает 0,05 сек.; скорость резания составляет ~60 000 резок в 1 мин. Приведено схематическое описание аппаратурного оформления процесса. Т. Шейн

9П389. **Обработка синтетических волокон.** MacCormack Kenneth Earnshaw. Treating filaments and fibres. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 833450, 27.04.60.—Патентуются препарирующие составы, пригодные для обработки синтетич. волокон (напр., из полиэтилентерефталата), полученных по сухому методу формования и находящихся в процессе вытяжки в контакте с нагретой (до 140°) металлич. поверхностью. Эти составы содержат до 20 вес.% продуктов конденсации окиси этилена (напр., полиэтиленгликоля со средним мол. весом от 200 до 600), до 10 вес.% водорастворимого антистатич. в-ва и до 1% поверхностноактивного в-ва (напр., стеарата Na). pH р-ра повышают до 8—9 путем введения щелочи (напр., NaOH). Кол-во препарации, остающейся на волокне, ⩾0,2% от веса волокна. Состав имеет преимущество перед обычными препарациями, представляющими собой эмульсии минер. масла в воде с соответствующими добавками. Последние можно применять лишь при ~20°, так как при контакте с горячей металлич. поверхностью выделяют твердый осадок, вследствие чего требуется частая очистка этих поверхностей. Пример состава: 10 ч. полиэтиленгликоля со средним мол. в. 300, 0,05 ч. стеарата Na, 1 ч. антистатич. в-ва «Люброль W», 0,0025 ч. NaOH и дистил. воды до 100 ч.; pH 8—9. О. Славина

9П390. **Способ улучшения текстильных изделий, полученных на основе полиамидов и новых продуктов.** Procédé pour l'amélioration d'articles textiles à base de polyamides et nouveaux produits obtenus. [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1211032, 11.03.60.—Патентуется способ повышения термостойкости текстильных изделий из полиамидов. Изделия обрабатывают в водн. ванне, содержащей от 1 до 20% водорастворимых производных йода, напр. KJ, после чего их сушат при т-ре 130—150° в течение нескольких секунд. Повышенную термостойкость наблюдают при поглощении йода в пределах от 0,02% до 5% (от веса изделия). Способ особенно рекомендуется для фильтровальных тканей, предназначенных для фильтрации газов в горячем состоянии. Пример. Берут крученую нить 840 денье, проводят непрерывно на холоду в течение 1—2 сек. через р-р KJ в дистил. воде, затем сушат в тоннельной сушилке при 140° несколько секунд. Д. Кантер

9П391. **Способ получения дисперсии двуокиси титана для матирования при прядении полиамидных нитей.** Fritzsche Ehrhard, Ódor Geza. Verfahren zur Herstellung einer Titandioxyddispersion zum Spinnmattieren von Polyamidfäden. Пат. ГДР 18473, 4.04.60.—Для получения устойчивой дисперсии двуокиси титана, пригодной для матирования смолы в процессе непрерывной полимеризации, в качестве дисперсионного средства применяют водн. р-р ε-аминокапроновой к-ты. Пример. 40 *г* ε-аминокапроновой к-ты растворяют в 60 *мл* воды, в р-р добавляют двуокись титана, хорошо перемешивают и оставляют на 24 часа; образующийся отстой дисперсии двуокиси титана отделяют и используют в процессе полимеризации капролактама. Т. Шейн

9П392. **Катализаторы процесса предсозревания щелочной целлюлозы.** Leopold Bengt, Mutton Donald B., Saxton William R. Catalysis of the ageing of alkali cellulose. [Canadian International Paper Co]. Пат. США 2928825, 15.03.60.—В качестве катализатора процесса предсозревания щел. целлюлозы (ЩЦ) применяют растворимое в щелочи координационное соединение кобальта и алкил-, циклоалкил- или арилксантогенаты общей ф-лы

$$\left[R-O-C \begin{matrix} S \rightarrow \\ \\ S - \end{matrix} \right]_n CO ,$$

где $n = 2—3$, R — алкил, циклоалкил или арил, напр., координационное соединение кобальта и этил-, фенил-, бутил-, метил- или циклогексилксантогената. Пример. Сульфитная кордная целлюлоза (Ц) обрабатывается разб. водн. суспензией комплексного соединения Co и этилксантогената (ЭК) из расчета содержания 0,3% Co в Ц. После воздушной сушки Ц при 65% относительной влажности, последняя подвергается мерсеризации в течение 45 мин. при т-ре 22° в водн. р-ре NaOH, содержащем 216,5 *г/л* NaOH и 5 *г/л* гемицеллюлозы. После отжима ЩЦ до содержания в ней 32% Ц и измельчения ЩЦ имеет место предсозревание ЩЦ в течение 24 час. при т-ре 22°. Из этой ЩЦ после ксантогенирования с 39% от веса Ц CS_2 в течение 2 час. 15 мин. при т-ре 26° в отсутствие воздуха получают вискозный р-р, содержащий ~7% Ц и ~6% NaOH с вязкостью 26,1 сек. по падению шарика. При

ведении процесса предсозревания в отсутствие катализатора для достижения аналогичной вязкости получаемого вискозного р-ра потребуется на 65% больше времени предсозревания. Физ.-мех. показатели волокон, полученных из обоих вискозных р-ров, одинаковы. При мерсеризации катализатор удерживается полностью Ц и не переходит в водн. р-р NaOH. Приготовление комплексного соединения Co и ЭК. Р-р 1,37 *г* этилксантогената калия в 100 *мл* воды смешивают с р-ром, содержащим 1 *г* Na-соли карбоксиметилцеллюлозы в 100 *мл* воды. К полученному р-ру при интенсивном перемешивании добавляют 0,41 *г* хлористого кобальта (в виде кристаллгидрата с 6 мол. воды) в 50 *мл* воды. Образуется тонкая суспензия комплексного соединения Co и ЭК, содержащая 13,6% Co.

Х. Виллемсон

9П393. **Усовершенствования в области прядения волокон из вискозы.** Nicholson Eric Samuel, Robinson Robert Morris, Wood Leonard. Improvements in or relating to the spinning of rayon from viscose. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 835566, 25.05.60.—Патентуется способ, по которому в прядильные вискозные р-ры или в осадительную ванну, с целью избежания выпадения серы в процессе формования волокон, вводят эмульгатор: 1) производное насыщ. оксилкилированного, N-ацилированного полиалкиленполиамина, при получении которого реагентом метилирования является диметилсульфат или 2) продукт конденсации лауриновой к-ты с тетраэтиленпентамином в мол. соотношении 2 : 1, 1 : 1 и с последующей конденсацией полученного продукта с окисью этилена (от 4 до 16 молей).

Д. Кантер

9П394. **Метод производства вискозного шелка.** Lytton Marion R., Mueller George F. Method of producting viscose rayon. [American Viscose Corp.]. Пат. США 2845327, 29.07.58.—Вискозные волокна, состоящие исключительно из оболочки (без сердцевины), получают, добавляя к р-ру ксантогената целлюлозы в NaOH производные имидазолина общей ф-лы $RC{=}NCH_2CH_2N(OH)(CH_2CH_2OX)CH_2CH_2COOX$ (I), где X — щел. металл, R — насыщ. или ненасыщ. алифатич. ацильный радикал. Получают волокна, обладающие повышенной стойкостью к истиранию и многократному изгибу, гладкой поверхностью и незначительным набуханием в воде. Пример. К вискозе, содержащей 7% целлюлозы, прибавляют необходимое кол-во I, напр. 1% миранола CM (X = Na, R — остаток жирных к-т кокосового масла), перемешивают 30 мин. и оставляют для созревания на 30 час. при 18°. Получают гладкое структурно однородное волокно, состоящее целиком из оболочки. Волокно, полученное без I, имеет менее гладкую поверхность и состоит из ядра и оболочки. Приведены аналогичные рецептуры с 2% I, а также с I, где R — радикал каприновой, лауриновой и стеариновой кислот.

Э. Тукачинская

9П395. **Усовершенствования, связанные с производством нитей, волокон и других подобных материалов из вискозы.** Mandleberg Charles John. Improvements relating to the production of filaments, threads, fibres and the like from viscose. [Harbens Ltd]. Англ. пат. 829499, 2.03.60.—Искусственные волокна с улучшенными свойствами получаются из вискозы, в которой на 100 *г* целлюлозы содержится $\geqslant 0{,}01$ ммоля органич. сульфосоединения (I), имеющего общую ф-лу: $[R'S(R'')R''']^+X^+$, где R′, R″ и R‴ — алифатич. или ароматич. радикалы, содержащие $\leqslant 8$ атомов углерода; X — анион. Применяют вискозу, в которой содержится на 100 *г* целлюлозы от 0,01 до 10 ммолей I. Однако предпочитают применять вискозу, в которой на 100 *г* целлюлозы содержится 1 ммоль I. Пример. К 100 *л* вискозы, содержащей 7,5% целлюлозы и 7,0% NaOH, добавляют 120 *г* диметилфенацилсульфохлорида и перемешивают 2 часа. Затем вискозу обезвоздушивают и с солевым индексом 10,2 подают на прядение. Вискоза продавливается через фильеру на 720 отверстий (диаметр отверстий фильеры 0,025 *мм*) в осадительную ванну, содержащую 100 *г/л* H_2SO_4, 100 *г/л* $ZnSO_4$ и соответствующее кол-во Na_2SO_4, с тем чтобы уд. вес ванны при 20° составлял 1,300. Прядение с вертикальным погружением на 14 дюймов (35 *см*) в осадительную ванну, имеющую т-ру 69°. В следующей ванне с т-рой 95° нити вытягиваются на 80% и затем на соответствующих роликах промываются, отделываются, сушатся и принимаются на бобины. Поперечный срез полученных элементарных волокон имеет бобообразную форму и не содержит ядра. Указанные нити могут применяться для получения высокопрочного корда и обладают еще одним интересным свойством: при смачивании готовых нитей в воде и последующем высушивании образуется устойчивая извитость элементарных волокон.

Н. Николаева

9П396. **Отделка искусственного волокна.** Номура Нобуо. [Асахи касэй когё к. к.]. Японск. пат. 2517, 25.04.57.—Искусственное волокно сразу же после формования промывают водой, затем обрабатывают сравнительно слабым р-ром щелочи, к-ты и (или) сравнительно слабым отбеливающим р-ром при невысокой т-ре. После этого волокно вторично обрабатывают тем же р-ром, но повышенной конц-ии при сравнительно высокой т-ре и, наконец, обрабатывают третий раз тем же р-ром с такой же конц-ией и при такой же т-ре, что и в первый раз. Пример. Шелк хорошо промывают водой и обрабатывают р-ром Na_2S с конц-ией 3 *г/л* при 30—40°, затем вторично обрабатывают тем же р-ром с конц-ией 6 *г/л* при 60° и, наконец, обрабатывают третий раз при той же т-ре и р-ром той же конц-ии, что и первый раз. Если шелк необходимо подвергнуть отбелке, то после удаления серы его обрабатывают отбеливающим р-ром. Конц-ия отбеливающего р-ра при первичной обработке 0,3 *г/л*, при вторичной — 0,6 *г/л* и при третьей обработке — 0,3 *г/л*. Данный метод отделки искусств. волокна дает экономию тепла и р-ра, так как первичная и окончательная обработка проводятся в одном и том же р-ре, который непрерывно циркулирует из барок для первой обработки в барки для второй обработки и обратно. Приведена схема устройства для промывки волокна.

М. Киршна

9П397. **Получение изделий, содержащих регенерированную целлюлозу.** Novak Leo J., Hogue Walter S. Shaped articles comprising regenerated cellulose. [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2914414, 24.11.59.—Для снижения гигроскопичности изделий из регенерированной целлюлозы (Ц) (волокон, пряжи и пленок) вводятся нерастворимые в воде, но растворимые в щелочи декстраны (Д), получаемые при воздействии на декстрины культур *Leuconostoc mesenteroides* и др. Наряду с Д можно применять производные их, нерастворимые в воде, но растворимые в щелочи, напр. ксантогенаты. При изготовлении волокон или пленок растворимые в щелочи Д или ксантогенаты смешивают с вискозой до, во время или после созревания; формование и дальнейшая обработка изделий производится обычным способом. Д могут быть также нанесены на изделия в виде покрытий, обладающих хорошей адгезией благодаря присутствию в них нерастворимых в воде Д. Для получения такого покрытия 57% нитродекстрана или бензилдекстрана, 13% даммаровой смолы, 23% дибутилфталата, 4% парафинового воска и 1% стеарата цинка растворяют в подходящем р-рителе, напр. в смеси 55,1% этилацетата, 3,5% этанола и 41,4% толуола. Пример. 160 вес. ч. хлопкового пуха подвергаются мерсеризации в 200 ч. 18%-ного р-ра NaOH при 25°. Щел. целлюлоза подвергается предсозреванию при 25° в течение 30 час., затем ее обрабатывают CS_2 при т-ре 25° в те-

ние 4 час. Ксантогенат Ц растворяют в 6%-ном р-ре NaOH для получения 7%-ного р-ра вискозы, отфильтровывают и дают созреть. В конце созревания добавляют 10% негидролизованного Д. Формование волокна осуществляют в ванне, содержащей 9,5% H_2SO_4, 11,5% Na_2SO_4 и 1% $ZnSO_4$. Образовавшиеся нити подвергают обычной обработке. В других примерах созревшую вискозу смешивают с 10—15% ксантогенированного Д, содержащего, в среднем, 2,0 ксантогенатных групп на элементарное звено.

В. Высотская

9П398. Получение губки из регенерированной целлюлозы. C h i h C h e n - m i n g. Manufacture of regenerated cellulose sponge material. [General Mills, Inc.]. Пат. США 2927034, 1.03.60.—Для получения губчатого материала из регенерированной целлюлозы вискозу или медно-аммиачный р-р целлюлозы подвергают вспениванию и регенерируют в присутствии избытка щелочи и ускорителя регенерации, содержащего в качестве функциональных групп по меньшей мере 1 атом галоида и 1 OH-группу, а также кислотные, эфирные, альдегидные или кетонные группы. Превращение р-ра в пористую массу проводят при помощи инертного газа. В качестве ускорителя применяют, в частности, этиленхлоргидрин, этиленбромгидрин, 1-хлор-2,3-диоксипропан и 3-хлороксипропан. По этому способу значительно сокращается продолжительность регенерации целлюлозы, повышается устойчивость пены, уменьшается деструкция целлюлозы и делается возможным промывание губки от примесей горячей водой. Способ пригоден для вискозы с различной степенью созревания. П р и м е р ы: а) К смеси 200 *г* вискозы (9,5% целлюлозы и 5,5% NaOH) и 300 *г* 2—5%-ного р-ра NaOH прибавляют 15 *г* пенообразователя (напр., алкиларилсульфоната) и диспергируют 2—6 *г* волокна. Смесь вспенивают до объема 2000 *мл*, прибавляют 35 *г* этиленхлоргидрина, продолжают смешивание до образования дисперсии, помещают пену в формы и оставляют на 15 мин. В течение этого времени заканчиваются коагуляция и регенерация целлюлозы. Для удаления солей губку промывают горячей водой. б) Из смеси 300 *г* 5—10%-ного медно-аммиачного р-ра целлюлозы и 20—40 *г* эпихлоргидрина отливают пленку толщиной 0,1—5 *мм* на нагретом вращающемся барабане. Скорость вращения и т-ру устанавливают так, чтобы коагуляция заканчивалась за 1/4 оборота барабана. Удаленную с барабана пленку промывают горячей водой. в) 200 *г* вискозы (8% целлюлозы и 5% NaOH) разбавляют 200 *г* 4%-ного р-ра KOH, прибавляют 20 *г* хим. вспенивающего агента (напр., Дюпон BL 353) и 20—40 *г* 30%-ного 2-бромэтанола и тщательно перемешивают. Смесь помещают в форму, оставляют на 15 мин., в течение которых объем смеси увеличивается до ~1500 *мл* и целлюлоза регенерируется. Губку отмывают от примесей кипящей водой.

Ю. Вендельштейн

9П399. Усовершенствование процесса крашения искусственных ячеистых изделий. C r o s s F r a n k B a y n h a m. Improvements in or relating to the colouring of artificial cellular products. [Sponcel Ltd]. Англ. пат. 833212, 21.04.60.—Способ получения окрашенных искусств. ячеистых изделий (напр., губок) из регенерированной целлюлозы с примесью окрашенных натуральных волокон состоит в том, что окрашенные волокна вводят в ксантогенат целлюлозы в процессе произ-ва изделия. В качестве порообразующего в-ва вводят Na_2SO_4. П р и м е р. 113,4 *г* волокна (хлопка, льна, джута или их смеси) вводят в красильную ванну, содержащую 25 *г* кубового красителя желаемого цвета, 250 *г* воды, 20 *г* NaOH, уд. в. 1,35; 7,5 *г* гидросульфита, растворенного в 7,15 *л* воды, уже содержащей 260 *г* NaOH, уд. в. 1,35 и 7,5 *г* гидросульфита. Окрашенное волокно промывают, сушат и, если требуется, режут и затем прибавляют к смеси, состоящей из 2,7 *кг* ксантогената целлюлозы и 12,2 *кг* глауберовой соли или другого порообразующего в-ва. Из смеси затем изготовляют губку обычным способом.

О. Славина

9П400. Способ выделения гемицеллюлоз из растворов канализационной щелочи. L e n o r á k F e r d i n a n d, S t e t i n a P a v o l. Spôsob izolovania hemicelulózy z alkalických roztokov. Чехосл. пат. 93267, 15.12.59.—Способ выделения гемицеллюлоз из щел. р-ров отличается тем, что выделение гемицеллюлоз проводят жесткой водой. При этом жесткая вода значительно умягчается и становится пригодной для промышленных целей. П р и м е р. При произ-ве 5 *т* вискозного волокна в сутки получают после диализа 15 тыс. *л* канализационной щелочи, содержащей 2 *г/л* NaOH, 14 *г/л* гемицеллюлоз. Щел. р-р гемицеллюлоз в железной емкости смешивают с жесткой водой, в отношении 8 ч. воды на 1 ч. р-ра. Вода умягчается и выпадают гемицеллюлозы. При указанной производительности в сутки получается 214 *кг* гемицеллюлоз, содержащих 10% золы, и 135 тыс. *л* умягченной воды.

Ф. Нарина

9П401. Двухкорпусная выпарная установка для выпаривания осадительной ванны при производстве искусственного волокна. А о я м а Й о с и о. Японск. пат. 3058, 27.04.59.—Описана двухкорпусная выпарная установка для выпаривания осадительной ванны при произ-ве искусств. волокна. Ванна после ее частичного упаривания в первом выпарном аппарате при сравнительно высокой т-ре (~90°) подается во второй выпарной аппарат, где происходит его окончательное упаривание. Натревание р-ра во втором выпарном аппарате происходит частично за счет использования тепла первого аппарата, что повышает к. п. д. установки и дает экономию тепла, необходимого для упаривания р-ра. Приведена подробная схема установки.

М. Киршна

9П402. Камера для сушки волокон в жгуте. К а с и в а г и Д з ю н д з о. Японск. пат. 3336, 4.06.57.—Внутри тоннельной сушильной камеры по направляющим роликам движется бесконечная цепь. На цепи смонтированы спец. ролики, на которых подвешен жгут. В камеру через отверстия в ее нижней части непрерывно подается теплый воздух, который выводится из камеры через отверстия в верхней части. Подача теплого воздуха снизу камеры не дает нити слипаться и благодаря потоку воздуха нить все время находится в строго вертикальном положении. По мере движения бесконечной цепи нить просушивается и автоматически непрерывно удаляется из камеры. Приведена схема устройства для сушки волокна.

М. Киршна

9П403. Аппарат для вытяжки синтетических волокон. Ф у д з и и С и д з у о. Японск. пат. 4159, 25.06.57.—Описана установка для вытяжки синтетич. волокна имеющая систему вращающихся валов, между которыми проходит предварительно подогретая током высокой частоты до ~180° нить из синтетич. волокна. Для регулирования тонины нити имеется спец. регулирующее устройство, при помощи которого можно регулировать расстояние между валами. Приведена подробная схема установки.

М. Киршна

9П404. Способ изготовления извитых термопластичных нитей. Procédé et dispositif pour la fabrication de fils thermoplastiques frisés. [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1211303, 15.03.60.—Патентуется способ и приспособление для придания извитости термопластичным нитям, отличающийся тем, что нити разматываются с бобины, нагреваются при помощи нагревательного элемента до т-ры размягчения, направляются в канал для кручения при высокой скорости вращения и затем наматываются на шпули.

Д. Кантер

9П405. Усовершенствования в области производства объемного волокна из поливинилхлорида. Perfectionnements aux fils continus en chlorure de polyvinyle.

[Soc. Rhovyl]. Франц. пат. 1217859, 6.05.60 —Способ получения объемного поливинилхлоридного волокна, отличающийся тем, что названное волокно подвергают нагреву, в известных случаях под натяжением в жидкой среде, при т-ре, близкой к точке размягчения поливинилхлорида, затем придают извитость без термич. обработки. Д. Кантер

9П406. Улучшение пряжи из синтетических волокон. Perfectionnement aux filés de fibres synthétiques. [Soc. Rhovyl]. Франц. пат. 1216530, 26.04.60.—Способ удаления ворса с поверхности пряжи из синтетич. волокон, в частности волокон на основе поливинилхлорида (ПВХ), включает прохождение пряжи через нагретую среду (воздух, пар или жидкость) при т-ре, обусловливающей усадку ворсинок на > 50%, причем эта т-ра выше т-ры размягчения ПВХ. Пример. Пряжа из волокон на основе ориентированного кристаллич. ПВХ с метрич. номером 21,1, разрывной прочностью 590 *г* и удлинением 17% проходит со скоростью 150 *м/мин* через водн. ванну с т-рой 98° и длиной пути нити в ванне 2 *м*. После обработки метрич. номер пряжи составляет 22,5, разрывная прочность 645 *г* и удлинение 15,9%. Большая часть ворса становится незаметной, а длина ворсинок уменьшается на > 50%. Х. Виллемсон

См. также разделы: *Синтетич. полимеры, пластмассы, химия высокомолекулярных соединений* и **рефераты:** применение хим. волокон в текстильной пром-сти 9П511, 9П512, 9П513, 9П519, 9П523, 9П528, 9П529; проникновение муравьиной к-ты в кетгут из найлона 9П518; цианэтилирование целлюлозы 9П606; исследование взрывоопасности горючих смесей, образующихся при синтезе ксантогенатов 9И362.

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

9П407. Шаг к реализации целлюлозного завода будущего. Nolan W. J. A step toward realization of the pulp mill of tomorrow. «Tappi», 1960, 43, № 6, A146—A148 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 23, 94856.

9П408. Современное состояние и перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности Японии. Харада Ниимацу. «Никкакё гэппо, Nikkakyo geppo», 1960, 13, № 8, 493—498 (японск.)

9П409. Вода как важнейший реагент в целлюлозно-бумажной промышленности. Barret J. J. Importance de l'eau dans les industries de la pâte à papier. «Papeterie», 1960, 82, № 12, 865, 867, 869 (франц.)

9П410. О техническом обучении персонала целлюлозно-бумажных предприятий. Marshall Earl L. The training of present and future personnel. «Tappi», 1960, 43, № 9, 179A—180A (англ.)

9П411. О пропитке целлюлозы соединениями ртути. Gadd G. O., Williamson H. On the impregnation of pulp with mercurial compounds. «Paperi ja puu», 1960, 42, № 9, 459—460, 462—463, 465—466 (англ.; рез. шведск., финск.).—При обработке образцов небеленой сульфитной целлюлозы и небеленой древесной массы водн. р-ром фенилмеркурацетата (I), в целях предохранения от поражения грибами, отмечено значительное снижение активности антисептика в р-ре достигающее 90% от первоначальной величины и вызываемое, по-видимому, абсорбцией I волокнами целлюлозы. При увеличении продолжительности хранения массы и повышении т-ры степень дезактивации антисептика возрастает. Напр., при 4°, при пропитке I в кол-ве 100 *г* на 1 *т* сухого в-ва, через сутки биологич. активность 9,1, при 20° равна 7,3, при 37° равна 5,0 *мг/кг*. Уменьшение pH массы, добавлением Al-квасцов, увеличивает активность I. Напр., в воде, отжатой из массы, обработанной I в кол-ве 100 *г* на 1 *т* сухого в-ва, в отсутствие квасцов содержалось I 2,9 *γ/мл*, при добавке 0,5 *г* квасцов на 1 *т* сухого в-ва содержалось I ~4,0 γ, при добавке 1 *кг* — содержалось I 5,0 γ, при добавке 2 *кг* — содержалось I 8,0 γ. При хранении массы, обработанной 50 *г* I на 1 *т* сухого в-ва, в отсутствие квасцов плесень появлялась через 2 недели, при добавке 4 *кг* алюминиевых квасцов на 1 *т* в-ва не наблюдалось никаких следов плесени через 5 недель. Н. Рудакова

9П412. Сравнительное исследование веществ, применяемых для борьбы со слизеобразованием в целлюлозно-бумажном производстве. Hamburger Brigitte. Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Schleimbekämpfungsmitteln. «Papier» (BRD), 1960, **14**, № 10a, 532—534 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведены результаты исследования эффективности различных хим., биологич. и других в-в, а именно: 1) соединений, содержащих ртуть (purapid, metasol); 2) хлорированного фенола (пентахлорфенол натрия; panacide, vancide BN), 3) органич. соединения серы (35 D, calgon BF); 4) производных хинолина (oxin, mergal K98); 5) оловоорганич. соединений (occotine, mildoline), а также методика исследования. А. Соколова

9П413. Об ежедневной выработке двух человек на восьми дефибрерах 280 *т* древесной массы.—Two men, eight grinders produce 280 tons of groundwood daily. «Paper Trade J.», 1960, **144**, № 37, 54—55 (англ.).—Автоматически управляемая линия из 8 дефибреров, с производительностью 280 *т* воздушно-сухой древесной массы в сутки, обслуживается двумя рабочими; кроме того, один человек ведет наблюдение за работой 8 дефибреров. Этот штат мог бы обслуживать 16 дефибреров. Приведена схема установки. Установка построена фирмой AB Nordstroms Linbador. А. Закощиков

9П414. Электронооптическое исследование мелкого волокна древесной массы. Часть I. Ruck Marietta, Ruck Heinz. Elektronenoptische Untersuchungen an Holzschliff-Feinstoffen. I. Teil. «Papier» (BRD), 1960, **14**, № 9, 399—408 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследование в электронном микроскопе мелкой фракции древесной массы (ДМ) из древесины североамериканских хвойных пород, после отделения ее вымораживанием (с предварительной заменой воды в суспензии ДМ ацетоном и ацетона бензолом), показали, что в соответствии с ранее полученными данными эта фракция состоит из так называемой мелочи — неволокнистой формы частиц (Mehlstoff) и слизи (Schleimstoff). Они по разному влияют на качество бумаги. Неволокнистые частицы препятствуют образованию межволоконных связей, ввиду неровности их поверхности и хим. инертности. Величина их < 100 А. Слизи образуются из целлюлозных фибрилл и присутствием их определяются колл. свойства массы. Они имеют вид пучков фибрилл, концы которых при получении древесной массы раздрабливаются и распадаются все на более мелкие волокнообразные элементы. В ДМ обнаружено также наличие большого кол-ва занимающих большие площади пластинок (так называемый Lamellenstoff). Они образуются из концентрич. слоев, существующих в волокнах древесины, подобно так называемым кольцам роста в хлопковом волокне; отличаются прозрачностью, бесструктурностью, толщиной < 400 А. Они и слизь образуют слизистую часть ДМ. Размол в дефибраторе по влиянию на структуру волокна, по мнению автора, принципиально не отличается от размола в роллах. Библ. 44 назв. А. Закощиков

9П415. Зависимость между качеством древесины, целлюлозы, бумаги и условиями работы оборудования древесно-массного отдела. Collins M. C., Barron J. L. Relation of wood, pulp and paper quality to pressroom performance. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, **61**, № 4, T251—T258 (англ.).—Работа произ-ва и повышение качества древесной массы (ДМ), сульфитной целлюлозы и бумаги могут быть улучшены при по

ющи: улучшения работы цеха подготовки древесины, своевременной проверки и отбраковки дефектного баланса; лучшего использования древесины с направлением баланса пихты для переработки на з-д сульфитной целлюлозы, а елового баланса — в древесно-массный цех; согласованного контроля механич. прочности бумаги (Б) и ДМ; поддержания более однородного качества ДМ при более постоянной производительности дефибреров, с использованием контроля за стабильностью подачи в дефибреры древесины вместо контроля по нагрузке, а также улучшения условия формования Б, с поддержанием в ней более равномерной влажности на бумагоделательной машине. Между сопротивлением Б и ДМ продавливанию и разрыву существует зависимость, определяемая в данной работе как коэф. механич. прочности, позволяющий по показателям сопротивления бумаги продавливанию и разрыву регулировать работу дефибреров и качество древесной массы. М. Белецкая

9П416. **Установка на сульфит-целлюлозном заводе для нового процесса варки целлюлозы с натриевым основанием.** Davis Leon G. New sodium — base pulping process installation at sulfite mill. «Indian Pulp and Paper», 1960, 14, № 9, 457 (англ.).—На сульфит-целлюлозном з-де Грейс Харбор в Хокиаме (Вашингтон) сооружена и с 1961 г. будет функционировать установка стоимостью 7 500 000 долларов для варки целлюлозы для хим. пром-сти с применением натриевого основания и регенерацией хим. реагентов и тепла. Первоначальная регенерация хим. реагентов намечается в 85%; после освоения установки ожидается повышение процента регенерации. Только 15% отработанного сульфитного щелока (ОЩ) будет поступать в сток. На установке будет перерабатываться ОЩ от произ-ва 500 т целлюлозы в сутки. Биохим. потребление кислорода сточными водами значительно снизится. Процесс отличается большой гибкостью. Варочная жидкость представляет собой смесь р-ров бисульфита натрия и сернистой к-ты. ОЩ будет собираться в имеющейся в настоящее время сцежной и промывной системе. ОЩ сначала будет продуваться паром для регенерации SO_2, а затем нейтрализоваться каустич. или кальцинированной содой. После отфильтровывания нейтрализованный ОЩ будет упариваться в многокорпусной выпарной установке, а затем сжигаться в паровом котле-утилизаторе. Отходящие из котла газы перед выпуском в атмосферу будут проходить через электростатич. осадитель для удаления большей части увлекаемых газом частиц пыли. Неорганич. твердые в-ва ОЩ при сжигании будут переходить в плав, содержащий главным образом сульфид натрия (I) и карбонат натрия (II). Этот плав после охлаждения намечено направлять в экстракционную колонну. Различие в растворимости I и II делает возможным выщелачивание из плава I и регенерацию в кристаллич. форме II внизу регенерационной колонны. М. Цыпкина

9П417. **Влияние повреждения щепы на качество сульфитной целлюлозы для бумаги.** Bausch Hanno, Hartler Nils. Effect of chip damage on the quality of sulphite paper pulps. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 9, 279—285 (англ.; рез. шведск., нем.).—Для проведения исследований бревно делили на 2 части, одну из которых превращали в щепу (Щ) на промышленной рубительной машине, а из другой готовили Щ лабор. способом. Щ делили на 2 половины — поврежденную и неповрежденную. Все пробы Щ помещали в резервуар из кислотоупорной проволоки и варили вместе в одном котле. После размола определяли механич. показатели полученных целлюлоз (Ц). Выход жесткой Ц из всех проб Щ был одинаковым. Степень провара Ц из поврежденной технич. Щ была выше, чем в остальных пробах. Ц, полученные из поврежденной Щ, размалывались легко. Очевидно, это происходит из-за того, что волокна из поврежденного конца Щ механически слабее, так как они поломаны и дают при размоле более короткое волокно и обрывки волокон. Наивысшее сопротивление продавливанию (СП) имели Ц из лабор. Щ и неповрежденной технич. Щ. Ц из поврежденной технич. Щ обладали значительно меньшим СП, а Ц из неразрезанной технич. Щ показывала промежуточное значение СП. В некоторых случаях показатели Ц из лабор. Щ были ниже, чем из технической, что свидетельствует о частичном повреждении Щ и при лабор. приготовлении. Повреждение Щ снижает и другие механич. показатели Ц. Наибольшее влияние повреждение оказывает на способность к размолу, затем на СП, сопротивление раздиранию и разрывную длину. Менее всего оно сказывается на числе двойных перегибов. Относительная степень повреждения может быть выражена как разность СП для Ц из неповрежденной технич. Щ и поврежденной размолотых до 35° ШР, выраженная в процентах от значений СП для первой из них. Изменение степени провара в пределах чисел РОЭ 5—7 мало влияет на изменение СП целлюлозы из неповрежденной и поврежденной технич. Щ. Из поврежденной древесины Щ делили на верхнюю часть, соприкасавшуюся с ножом, и нижнюю. Верхняя имела больше повреждений. При увеличении длины Щ относительное кол-во повреждений уменьшается и прочность Ц повышается. М. Цыпкина

9П418. **Основные преимущества способа получения сульфитной целлюлозы с применением магниевого основания.** Robinson M. D., Harris D. W. Major savings for magnefite. «Pulp and Paper», 1959, 33, № 9, 87—89 (англ.).—Видоизмененный метод (так называемый магнефит-процесс) (МП) основан на применении варочной к-ты, почти не содержащей свободной SO_2 (pH 4,5). Этот метод позволяет расширить ассортимент древесных пород, применяемых для сульфитных варок. Отмечены положительные результаты этого способа (уменьшение времени варки и увеличение производительности варочного отдела, увеличение выхода Ц, улучшение ее механич. свойств, уменьшение сорности, уменьшение гипсации подогревателей и трубопроводов, снижение загрязнения воздуха SO_2, уменьшение потребности в охлажд. воде для приготовления варочной к-ты, улучшение условий хранения варочной к-ты, вследствие снижения парц. давления SO_2 над варочными к-тами). Возможность использования обычного оборудования для регенерации отработанных щелоков МП была успешно проверена 60-часовым производственным опытом, в течение которого регенерационное отделение работало полностью на отработанных щелоках МП. Приведен экономич. расчет, показывающий преимущества МП как в отношении капитальных затрат на оборудование з-да, так и в эксплуатации. А. Закощиков

9П419. **Модифицированный метод сульфитной варки.** Łapińska Irena. Nowa modyfikacja siarczynowej metody roztwarzania drewna. «Przegl. papiern.», 1960, 16, № 3, 79, 82—84 (польск.).—Перечислены недостатки сульфитной варки с кальциевым основанием и достоинства варок с магниевым, натриевым и аммониевым основанием. Способ варки с натриевым основанием запатентован как метод «Arbizo», с магниевым основанием — «Magnefite». Последний дает целлюлозу высокого выхода, хорошего качества, длительность варки ниже обычной, никакой дополнительной размольной аппаратуры не требуется. Целлюлоза, полученная по этому методу, после 3-ступенчатой отбелки полностью соответствует беленой сульфатной целлюлозе 5-ступенчатой отбелки. Сравнительный экономич. расчет подтверждает целесообразность внедрения способа «Magnefite». Е. Гурвич

9П420. **Сорбция, ее влияние на быстрое принудительное проникновение разбавленной щелочи в древесину.** Dostal E. J., Marraccini L. M., Kleinert

T. N. Sorption phenomena: their influence in the rapid forced penetration of dilute alkali into wood. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, **61**, И С, T167—T173 (англ.).—Однородность распределения хим. реагентов в древесине (Д) является основным условием быстрой варки целлюлозы (Ц). Исследовано влияние сорбции на быстрое принудительное проникновение щелочи внутрь Д при т-ре ~20°. При исследовании влияния времени сорбции мелкой древесной мукой щелочи из разб. водн. р-ров едкого натра и сульфида натрия и из сульфатного щелока (Щ), начиная от низкой щелочности его и кончая щелочностью промышленных щелоков, применяющихся для варки Ц, показано, что сорбция щелочи, рассчитанная по изменению ее конц-ии, происходила в течение нескольких минут без предшествующей деаэрации, особенно если суспензия древесной муки в Щ подвергалась интенсивному перемешиванию во время р-ции. При низкой конц-ии щелочи преобладала хемосорбция. При увеличении времени р-ции плато сорбции соответствует конечной конц-ии едкого натра между 2 и 5%. Из промышленных сульфатных варочных Щ сера не сорбируется, из разб. р-ров сульфида натрия сорбируется определенное кол-во серы. Это свидетельствует о том, что сорбция серы обусловлена ионами гидросульфида, образующимися вследствие гидролиза. В дополнение к изучению сорбции для определения удержания щелочи и воды образцами Д использована модифицированная техника центрифугирования. Найдено, что начальная влажность Д не оказывает существенного влияния на процесс. На основании данных по изучению сорбции исследовано быстрое проникновение под высоким давлением разб. р-ров едкого натра в кубики, вырезанные из разных зон бревна в трех структурных направлениях. Установлено, что основной причиной неоднородности распределения щелочи является сорбция ее наружными слоями Д, которые уменьшают конц-ию р-ра, попадающего в Д. В соответствии с этим, конц-ия щелочи в центре древесных кубиков много ниже, чем в наружных слоях. В некоторых случаях в центре кубиков была найдена только вода. Установлено, что наиболее благоприятной для быстрой и полной пропитки Д щел. варочным р-ром является толщина щепы ~2,5 *мм* и длина ~25 *мм*. М. Цыпкина

9П421. **Роль сульфида в сульфатно-целлюлозной варке.** Stone J. E., Clayton D. W. The role of sulphide in the kraft process. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 6, T307—T313 (англ.).—Сравнительное изучение хим. состава и физ.-мех. свойств целлюлоз (Ц), полученных в одинаковых условиях натронным и сульфатным способами, показало, что при одинаковом содержании активной щелочи натронные щелока не вызывают большей деструкции углеводов древесины, чем сульфатные, т. е. наличие в последних сульфидов не оказывает какого-либо защитного действия по отношению к углеводам. При натронной варке более медленно растворяется лигнин и задерживается удаление гемицеллюлоз, чем при сульфатной. Более быстрое удаление лигнина в последнем случае увеличивает доступность р-ра к гемицеллюлозам и Ц. Более медленное удаление лигнина при натронных варках способствует удержанию гемицеллюлоз, которое приводит к незначительному улучшению разрывной длины Ц. После удаления лигнина из полученных небеленых Ц обработкой уксуснокислым р-ром хлорита повышенное содержание гемицеллюлоз в Ц обусловливает незначительное улучшение механич. свойств натронных целлюлоз. А. Закощиков

9П422. **О расширении производства крафт-целлюлозы.** Castagne Maurice R. Kraft paves way for expansion. «Pulp and Paper», 1960, 34, № 10, 83—85 (англ.).—Фирма S. D. Warren Co. с марта 1960 г. перевела свой з-д, производивший натронную целлюлозу (Ц) в течение 75 лет, на произ-во сульфатной Ц. В результате этого выход Ц увеличился на 10%; улучшились механич. свойства Ц (для Ц из лиственных пород прочность увеличилась на 33—38%; для Ц из хвойных пород на 58—94%). Белизна Ц увеличилась на 3,0 пункта по G. E., расход древесины снизился. Все дурно пахнущие газы окисляются в спец. скруббере промывкой хлорной водой, и загрязнение воздуха на з-де и его окрестностях устраняется. А. Закощиков

9П423. **Механизация при выгрузке и хранение сульфата натрия.** Šumavský Jan. Mechanisace při vykládce a manipulaci se síranem sodným. «Papír a celul.», 1960, 15, № 5, 106—109 (чешск.; рез. нем., англ.).—Описан проект механизации выгрузки и пневматич. перемещения регенерированных хим. реагентов на сульфат-целлюлозном з-де. Для их хранения применены спец. бункеры, из которых хим. реагенты пневматич. направляются к местам потребления. Д. Горин

9П424. **Современное состояние и перспективы развития непрерывных варок.** Schmied Josef. Dnešní stav a perspektivy kontinuální várky. «Papír a celul.», 1960, 15, № 10, 218—222 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Обзор (процессы и приспособления для непрерывной варки, их преимущества и недостатки, качество полученной целлюлозы, сырье). Библ. 51 назв. Д. Г.

9П425. **Холодно-щелочной способ варки целлюлозы с низким расходом энергии.** Gremler E. R., McGovern J. N. Lowpower cold soda pulping. «Tappi», 1960, **43**, № 8, A200—A205 (англ.).—Холодно-щел. способом целлюлозу (Ц) вырабатывают более чем 15 предприятий в США и странах Западной Европы. Ее применяют для газетных, писчих и печатных бумаг и различных видов картона. Из модификаций этого метода наиболее эффективным является непрерывный, при котором кратковременная пропитка древесной щепы щел. р-ром производится в шнековых питателях, разделение сваренной щепы на волокно — в спец. дисковом рафинере «Chemifiner», с последующим рафинированием волокна в обычном дисковом рафинере. По этому способу максимально сокращается уд. расход энергии 9—13 *л. с.* в сутки на 1 *т* вырабатываемой Ц. Новый способ применяют в основном для переработки древесины (Д) лиственных пород, но он пригоден для Д хвойных пород и для однолетних растений. Приведены результаты опытной выработки Ц из Д шести лиственных пород на полузаводской установке, с производительностью 2 *т/сутки*. Щепу пропитывали холодным р-ром щелочи в шнековом прессе питателя (диам. 0,19 *м*) в течение 10 мин., затем направляли в пропиточную камеру, в которой обрабатывали р-ром щелочи в течение 20 мин. при модуле 8 : 1 — 10 : 1, а затем направляли во второй отжимной шнек, который подает щепу для размола в дисковый аппарат «Chemifiner», при т-ре до 70—75°, из него масса поступала в обычный дисковый рафинер; по выходе из последнего ее промывали и сортировали. Качество получаемой Ц является средним между качеством обычной древесной массы из Д лиственных пород и качеством хим. Ц из той же Д (за исключением сопротивления излому, имеющему пониженные значения). Полученная по этому способу Ц из бамбука отличается высокой прочностью к надрыву. Приведены подробные данные о качестве получаемых Ц из разных пород Д и соображения об их отбелке. А. Закощиков

9П426. **Опыт производства полуцеллюлозы холодным щелочным способом.** Janči Ján, Fellegi Ján, Komorová K. Pokusy s výrobou studenej nátronovej polobuničiny. «Papír a celul.», 1960, 15, № 10, 225—227, 230—231 (словацк.; рез. русск., нем., англ.).—Определены оптимальные условия улучшенной и ускоренной принудительной пропитки щепы при произ-ве полуцеллюлозы холодно-щелочным способом. Оптимальная конц-ия р-ра NaOH 35—50 *г/л*. Полуцеллюлоза из лиственных пород древесины, полученная указанным

способом, улучшает по сравнению с древесной массой из хвойных пород древесины начальную прочность бумаг, в частности газетной бумаги. При отбеливании полуцеллюлозы 1—2%-ными р-рами Na_2O_2 получают бумагу с белизной до 70% MgO. Из резюме авторов

9П431. **Указания относительно отбелки сульфит-целлюлоз.** Mann Alfred A. Practical pulp strength evaluation techniques. «Tappi», 1960, 43, № 4, A210—A216 (англ.).—Определены оптимальные условия размола сульфатных, беленых и натронных целлюлоз (Ц) из лиственных пород древесины в лабор. ролле. Планка ролла Валлея должна иметь вес 2500 *г*. Прочность Ц наиболее точно выражается сопротивлением к раздиранию (СР) и сопротивлением продавливанию (СП) пробных отливок из данной Ц. Оптимальная прочность Ц отвечает величине отношения СР : СП, равному 2,5 для Ц из длинноволокнистой древесины и 2,2 для Ц из лиственных пород. Относительная прочность Ц выражается значениями СР или СП, отвечающими их соотношению равному 2,5, или же величиной корня квадратного из произведения СР на СП. Между прочностью Ц и значениями вязкости р-ров Ц в куприэтилендиаминовых р-рах существует вполне определенная зависимость; при достаточно большой вязкости р-ров Ц — увеличение вязкости Ц не увеличивает прочность Ц. Соотношение между вязкостью и прочностью Ц сохраняет значение для различных небеленых и беленых Ц и поэтому определение вязкости может иметь самостоятельное значение для контроля процессов варки и отбелки Ц. Для смесей Ц значения СР и СП являются аддитивными величинами и могут вычисляться, как средневзвешенные из значений СР и СП смешиваемых Ц. Сопротивление излому для смесей определяется главным образом сопротивлением излому компоненты с большей длиной волокна. А. Закощиков

9П428. **Влияние различных факторов на результаты размола бисульфитной целлюлозы.** Вакамацу Сёдзи. «Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 12, 871—878 (японск.).

9П429. **Влияние свойств древесной целлюлозы на механическую обработку.** Thode Edward F. The response of chemically pulped wood fiber to mechanical treatment. «Tappi», 1960, 43, № 9, 198A—201A (англ.).—Показано, что свойства бумаги (Б) зависят не только от условий размола при изготовлении массы, но и от качества целлюлозы (Ц) (длина и диаметр волокна, размеры канала, прочность волокна к разрыву, фибриллярное строение, содержание лигнина и других компонентов, распределение гемицеллюлоз в клеточной стенке). Изменяя условия варки и отбелки, можно в широких пределах влиять на качество готовой Б. Добавление при сульфатной варке к варочному р-ру боргидрида натрия позволяет сохранить в Ц до 80% имеющегося в древесине глюкоманнана (вместо обычных 30%), выход Ц увеличивается с 46,7 до 51,2%. При этом белизна Ц была выше обычной сульфатной. Рассмотрены методы, применяемые для определения величины внутренней поверхности массы для отлива бумаги, а также величины уд. объема. Качество Б в значительной мере определяется и условиями отлива и обезвоживания полотна Б на бумагоделательной машине. А. Закощиков

9П430. **Очистка небеленой жесткой сульфитной целлюлозы.** Симдянкин И. И. «Бум. пром-сть», 1960, № 10, 18—19.—Новая очистительная аппаратура для трехступенчатого сортирования состоит из двух батарей центриклинеров, в каждой из которой имеется по 198 трубок № 601. Очистители работают по следующему режиму: конц-ия поступающей в них массы 0,45—0,52%; конц-ия массы после центриклинеров 0,32—0,40%; давление массы на I, II и III ступенях соответственно 2,6—2,7; 2,0—2,2 и 0,8—1,2 *ат*. Кол-во отходов при таком режиме 3—4,5 *т/сутки*, т. е. 1,5—2,0% от суточной производительности очистного отдела. Для устранения забивания центриклинеров диаметр отверстия насадок увеличен до 5 *мм*. Намечена установка двух вакуум-фильтров. А. Хованская

9П431. **Указания относительно отбелки сульфитной целлюлозы.** Virkola N. E., Hentola Y., Makinen M., Soila R. New hints in prebleaching sulfite. «Pulp and Paper Internat.», 1960, 2, № 1, 32—33, 5 (англ.; рез. франц., нем.).—При хлорировании сульфитной целлюлозы (Ц) с числом РОЭ 5,0 установлено, что повышение т-ры хлорирования сопровождается увеличением расхода хлора. Скорость р-ции при повышении т-ры с 2 до 50° увеличивается в 12 раз. При потреблении равных кол-в хлора т-ра хлорирования не влияет на свойства беленой Ц. Применение дополнительно второй ступени хлорирования повышает белизну конечного продукта. Еще больше белизна повышается в случае применения щел. нейтр-ции между двумя ступенями хлорирования. Однако выход Ц при хлорировании в 2 ступени на 2% ниже, чем при одноступенчатом. Условия щел. экстракции, следующей за хлорированием, сказываются только на некоторых свойствах Ц. Интенсификация щел. обработки уменьшает тенденцию Ц к пожелтению и повышает прочность на раздирание, но одновременно понижает сопротивление разрыву и продавливанию. М. Цыпкина

9П432. **Применение хлорита натрия для варки тростника и для отбелки массы, полученной из него.** Ianu A., Bejan C., Lupu A. M., Iliescu Gh., Constantinescu O. Utilizarea cloritului de sodiu ca agent de dezincrustare a stufului şi de înălbire a semifabricatelor fibroase din stuf. «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 8, 254—260 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Приведены результаты лабор. опытов по отбелке хлоритом натрия сульфатной, моносульфитной целлюлоз, а также по получению целлюлозы бисульфитным способом с аммониевым основанием и о варках тростника с хлоритом натрия. Отмечены преимущества этого способа отбелки и приведены физ.-хим. показатели отбеленной целлюлозы. Из резюме авторов

9П433. **Применение двуокиси хлора в первой ступени отбелки буковой целлюлозы, полученной сульфатным способом с предгидролизом.** Oltus Eugen, Mucha Jozef. Použitie kysličníka chloričitého v prvom stupni bielenia bukovej sulfátovej buničiny s predhydrolýzou. «Papír a celul.», 1960, 15, № 9, 193—194 (словацк.; рез. русск., нем., англ.).—Исследовали возможность применения ClO_2 при отбелке целлюлозы (Ц), полученной сульфатным способом после гидролиза водой. Показано, что оптимальным при отбелке является 0,1% ClO_2 от веса Ц; применением такого кол-ва ClO_2 можно увеличить белизну Ц на 3—4% (MgO). Подтверждено, что главную роль при деполимеризации Ц (при отбелке ClO_2) играют окислительные процессы. Учтено влияние окислительной р-ции на кол-во в-в, удаляемых при щел. обработке. Из резюме авторов

9П434. **О некоторых свойствах целлюлозы и факторах, определяющих эти свойства.** Жарковский Д. В. «Сб. научн. тр. Белорусск. ин-т механиз. с. х.», 1959 (1960), вып. 2, 241—252.—В макромолекулах целлюлозы (Ц), наряду с химически активными (полярными) ОН-группами, очевидно, имеются химически активные (неполярные) углеводородные группы, за счет которых возможно образование неполярных связей между цепями. Допускается, что межмолекулярные связи в Ц дифильны по своей природе. При мерсеризации в Ц значительно повышается кол-во легко доступных для воды ОН-групп, но не наблюдается повышения хим. активности углеводородных (неполярных) структурных групп Ц. Отмечается необходимость при изучении свойств Ц учитывать дифильный характер ее связей. Механич. диспергированием Ц достигается практически одинаковая степень повышения ее активности к взаимодействию как с водой, так и с бензолом;

мерсеризация обеспечивает только повышение активности Ц к гидратации. Отожествление механически диспергированной Ц с гидратцеллюлозой неправильно. Библ. 19 назв. Из выводов автора

9П435. **О применении люминесцентного метода изучения сорбции воды целлюлозами к характеристике их структуры.** Ермоленко И. Н., Гаврилов М. З., Гладченко Л. Ф. «Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, вып. 91, ч. I, 83—87.—Исследовано влияние сорбции воды на интенсивность люминесценции некоторых основных красителей, адсорбированных природной и регенерированной целлюлозами (Ц), с целью получения данных об их строении. Напр., окрашивание смесью прямого и основного красителей позволило оценить характер распределения карбоксилов по объему волокон сульфитной и сульфатной Ц. В настоящей работе показано, что интенсивность люминесценции резко падает при сорбции первых порций воды, связываемых Ц. Для различных Ц падение интенсивности люминесценции прекращается при одной и той же равновесной упругости водяного пара, но при различной величине равновесной сорбции воды. Эта величина сорбции может быть мерой сорбционной способности Ц, которая, в свою очередь, является косвенной характеристикой структуры целлюлоз. Из выводов авторов

9П436. **Новый метод выделения и фракционирования щелочного экстракта целлюлозы.** Wilson J. W., Elsermann E. A new method for isolation and fractionation of caustic cellulose extracts. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 19, 665—667 (англ.; рез. шведск., нем.).—Щелочной экстракт (ЩЭ) из целлюлозы, содержащий 8,9 *г/л* гемицеллюлоз (ГЦ) и 92,2 *г/л* NaOH, освобождался от щелочи при помощи смолы Амберлит IR120 в H+ форме. Последний в виде 40—45% водн. взвеси приводили в соприкосновение с ЩЭ через целлофановую мембрану. После семикратной смены Амберлита щелочь была удалена из ЩЭ на 99%. При этом часть ГЦ выпала в осадок, который был отделен и исследовался в виде первой фракции I. Фракция II была выделена добавлением к ЩЭ ацетона и фракция III выпариванием досуха всего экстракта. В виде I, II, III фракций выделено 93 % от ГЦ, содержавшихся в ЩЭ. ГЦ в исходном ЩЭ состояли (в %) из 78,0 ксилана, 13 маннана и 9,0 глюкана. Фракции I, II и III получены примерно с одинаковым выходом, но отличались по степени полимеризации (70, 30 и 4 соответственно). Фракция I обладала свойствами β-целлюлозы, фракция III γ-целлюлозы. Фракция I — содержала (в %) 93 ксилана, 1,0 маннана и 6 глюкана, не содержала золы; II — 76,0 ксилана, 16,0 маннана и 8,0 глюкана; III — 57,0 ксилана, 19,0 маннана и 24,0 глюкана. А. Закощиков

9П437. **Зависимость между строением целлюлозы, подвергнутой пиролизу при 250—600°, и реакционной способностью по отношению к окислителям.** Otani Sugio, Ogura Akira, Hurudatsu Toshiko. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 8, 1448—1452, A80 (японск.; рез. англ.).—Исследована зависимость между строением целлюлозы, нагретой при 250—600° в атмосфере азота, и реакционной способностью на воздухе, а также по отношению к KNO_3 (I). При нагревании образцов на воздухе начальная т-ра, при которой начинается убывание веса, сначала понижается, а затем повышается по мере повышения т-ры образца. Миним. начальная т-ра наблюдалась у образца, полученного при 400°. Понижение т-ры происходит из-за возникновения местной поляризации, вызываемой, главным образом, радикалами C=O или слабыми связями C—C. Повышение т-ры может быть вызвано уменьшением такой поляризации и слабых связей. С другой стороны, р-ция деполимеризации, сопровождаемая разложением на воздухе, по-видимому, ослабевает с ростом конъюгированных систем в структуре скелета. Такая конъюгированная система образуется при 300° и растет по мере повышения т-ры образца. Отмечается, что соотношение между образованием C=O, так же как и слабых связей C—C и реакционная способность скелета могут определять характер температурных кривых убыли веса на воздухе. На реакционную способность по отношению к I целлюлозы, подвергнутой пиролизу, влияет, главным образом, ее строение. В. Высотская

9П438. **Замораживание и растворение целлюлозы и ее эфиров в щелочах и перспективы их применения.** Никитин Н. И. В сб. «Пробл. развития целлюлозно-бум., гидролизн. и лесохим. пром-сти (НТО бум. и деревообрабат. пром-сти, № 8)», М.— Л., 1959, 27—39.—Обзорная статья по вопросу кол-ва незамерзающей воды в природных и искусств. целлюлозных волокнах; применение замораживания в щелочи для растворения низкозамещенных карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы, применение замораживания для растворения в щелочи низкомолекулярных ксантогенатов целлюлозы. А. Х.

9П439. **Влияние содержания гамма-целлюлозы на устойчивость белизны сильноокисленных целлюлоз.** Kaustinen O. A., Jappe N. A. Influence of gamma-cellulose on brightness reversion at high levels of oxidation. «Paperi ja puu», 1960, 42, № 9, 485—490 (англ.; рез. финск.).—Изучена зависимость между содержанием γ-целлюлозы и пожелтением целлюлозы (Ц) при высокой степени ее окисления путем нагревания Ц в абсолютно сухом состоянии. Из исходной сульфитной Ц (по Митчерлиху) были получены серии образцов с различным содержанием Ц и в различной степени окисленных. Ц, содержащие 10—8,1—5,4 и 0% (следы) γ-Ц, были получены из Ц, обработанной хлоритом натрия и затем экстрагированных 1,0—5,0—10,0 и 17,5% р-рами NaOH. Окислением йодной к-той полученных Ц с определенным содержанием γ-Ц были приготовлены серии в различной степени окисленных Ц, величина медных чисел у которых изменялась от 1,6 до 45. Степень пожелтения образцов характеризовалась разницей коэф. оптич. плотности ΔK до и после нагревания образцов, измеренной при помощи спектрофотометра. В ряде случаев измерение оптич. плотности производили с р-рами КЭД, образующего бесцветные р-ры из непожелтевших Ц и окрашивающегося при растворении в нем пожелтевших Ц. При низких степенях окисления (медные числа 1—5) пожелтение Ц увеличивается с повышением содержания γ-Ц, при этом степень пожелтения увеличивается с увеличением медных чисел. При высокой степени окисления (медные числа 10—40) значения ΔK не зависят от величины медных чисел, в этой области пожелтение мало зависит от начального содержания γ-Ц и определяется изменениями в высокомолекулярной части молекулы Ц. Опытами дополнительного окисления при помощи хлорита натрия карбонильных групп Ц в карбоксильные показано, что свободные карбоксильные группы и они же в виде натриевых солей одинаково влияют на пожелтение Ц. На пожелтение Ц влияет наличие влаги. А. Закощиков

9П440. **Изучение химии древесины осины. V. Исследование различных отработанных щелоков от варки осиновой древесины, как источника *n*-оксибензойной кислоты и других соединений.** Pearl Irwin A., Beyer Donald T. Studies on the chemistry of aspenwood. V. An investigation of various aspen spent liquors as sources of *p*-hydroxybenzoic acid and other compounds. «Tappi», 1960, 43, № 6, 568—572 (англ.).—Осиновую древесину (Д) и отработанные щелока, полученные при варке осиновой Д различными способами (кислый сульфитный, нейтр. сульфитный, сульфатный и натронный), подвергали кислотному и щел. гидролизу. В гидролизатах при помощи хроматографии на бумаге, УФ-спектрофотометрии были найдены: ванилин, сире-

невый альдегид, *n*-оксибензойный альдегид, ванилиновая к-та, сиреневая к-та, *n*-оксибензойная к-та (I) и *n*-кумаровая к-та. Кроме того, имеются еще неидентифицированные в-ва. Результаты материальных балансов показали, что щелока от бисульфитного, натронного и сульфатного способов варки являются удовлетворительными источниками для получения I. Небеленые целлюлозы могут содержать значительные кол-ва I. В щелоке от нейтр. сульфитной варки (получение полуцеллюлозы) I найдена в небольшом кол-ве. Часть IV см. РЖХим, 1960, № 24, 99046. В. Высотская

9П441. **Использование отработанных щелоков целлюлозно-бумажной промышленности Индии.** Mahbood S. Utilization of waste liquor from Indian pulp and paper industry. «Res. and Ind.», 1960, **5**, № 6, 155—159 (англ.).—Обзор по вопросу использования отработанных щелоков (ОЩ), получаемых при варке сырья, применяемого в целлюлозно-бумажной пром-сти Индии (бамбук, трава *sabai*; рисовая и пшеничная солома и другие), и о строении лигнина (больше сирингиловых звеньев в молекуле) этих ОЩ по сравнению с лигнином ОЩ от варки хвойных пород древесины. В 1961 г. в Индии намечается из ОЩ получить 200 000 *т* лигнина. Библ. 24 назв. А. Хованская

9П442. **Фракционирование упаренных сульфитных щелоков, содержащих кальциевое основание.** Enkvist Terje, Turunen Kerttu. Some simple fractionations of concentrated calcium base sulfite spent liquors. «Paperi ja puu», 1960, 42, № 4a, 157—163 (англ.; рез. финск.).—Установлено, что промышленный отработанный сульфитный щелок (Щ) с кальциевым основанием, упаренный под вакуумом до 50%-ного содержания сухих в-в, может быть расфракционирован на лигносульфонаты (ЛС) и углеводные компоненты путем применения горячего спирта. При этом углеводы большей частью переходят в спиртовый экстракт, а ЛС остаются в водн. фазе. На основании полученных результатов был разработан простой метод фракционирования. 1 объем упаренного сульфитного Щ экстрагируется при 80° сначала 2 объемами 95%-ного спирта (сульфитный спирт), затем еще дважды 1 объемом спирта. Экстракцию производят с обратным холодильником при перемешивании. При указанной обработке из Щ, упаренного до 50%-ного содержания сухих в-в и содержавшего на 1 *т* целлюлозы 260 *кг* сахаров, 550 *кг* ЛС и 185 *кг* альдоновых (АК) и углеводсульфоновых к-т (УСК), получают спирт. р-р, из которого после отгонки спирта остается сырой сахарный экстракт (СЭ), содержащий 220 *кг* сахаров с 50%-ной конц-ией. В водн. фазе остаются ЛС, АК и УСК. СЭ дважды экстрагируется 3 объемами смеси этилового и изопропилового спирта (1 : 1). После отгонки спиртов остается конц. (84,4%) СЭ, содержащий 140 *кг* сахаров. Содержание золы в экстракте составляет 0,4%. К водн. слою добавляют 3,9 *кг* H_2SO_4. Удаляют центрифугированием выпавший гипс и экстрагируют пробу 1 объемом 90%-ного этанола при 80°. АК и УСК переходят в спирт. экстракт. Водн. слой содержит лигносульфоновые к-ты с конц-ией 80%. Кол-во лигносульфоновых к-т в этом слое составляет 500 *кг/т* целлюлозы. Использованные для фракционирования этиловый и изопропиловый спирты могут быть регенерированы перегонкой. М. Цыпкина

9П443. **Новые мощности для производства продуктов из отработанных сульфитных щелоков фирмы Lignosol chemicals Ldt.**— New capacity for spent sulphite liquor products at Lignosol chemicals. «Paper Trade J.», 1960, 144, № 37, 46—48 (англ.).—Завод указанной фирмы вырабатывает жидких (50%-ных) лигносульфонатов (ЛЖ) до 200 *т/сутки* и твердых в виде порошка (ЛТ) 80 *т/сутки*. Установлена мощная выпарка с турбокомпрессором и сушилка на 50 *т/сутки* готового ЛТ. Указаны основные области применения ЛЖ и ЛТ (в качестве связующего, диспергирующего средства и осадителя белковых в-в, в произ-ве цемента, при бурении, в дорожном строительстве, в произ-ве гипсовых плит, кирпича, черепицы, клея для линолеума, в литейном произ-ве и др.). Часть щелоков освобождается от солей кальция при помощи ионообмена и переводится в аммонийные или натриевые соли, применяемые для спец. целей. Напр., ЛЖ и ЛТ на аммониевом основании применяют для дубления кож, на натриевом основании — в произ-ве красителей, инсектицидов, моющих средств, для стабилизации эмульсий, для осаждения белков в виде комплексных соединений с лигносульфоновой к-той, для получения ряда нерастворимых комплексных соединений тяжелых металлов и т. д. А. Закощиков

9П444. **Новый метод количественного определения целлюлозы.** Соболев М. А., Красивская А. А., Щербина В. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти», 1960, № 5, 106—109.—Для колич. определения целлюлозы (Ц) в течение 1 часа предложен метод, основанный на применении хлорита натрия (I). Материал, содержащий Ц, обрабатывают предварительно в экстракционном аппарате органич. р-рителями, напр., смесью спирт-бензол 1 : 1 в течение 6—8 час. Экстрагированный материал последовательно (дважды) обрабатывают при нагревании с обратным холодильником смесью из I с содержанием 5—10 *г/л* активного хлора, азотной к-ты 3—6 *г/л* и ОП-10 1 *г/л* и после промывки — щел. р-ром, состоящим из NaOH (10 *г/л*), Na_2SO_3 (7 *г/л*); ОП-10 (1 *г/л*). Полученную Ц осторожно переносят на фильтр, промывают слабым р-ром CH_3COOH, затем водой до исчезновения кислой р-ции и сушат при 105° до постоянного веса. Метод дает хорошую сходимость параллельных определений. Результаты, получаемые по этому методу, близки к результатам, получаемым по методу Кюршнера в модификации Ермакова. А. Хованская

9П445. **Модернизация предприятий фирмы Billeruds AB.** Wilson Albert W. Modernizing at Billeruds. «Pulp and Paper», 1960, **34**, № 12, 90—92 (англ.).—В новом цехе установлена бумагоделательная машина № 5 рабочей шириной 4,57 *м* для выработки крафт-оберточных бумаг, новый продольно-резательный станок. На целлюлозном з-де, на котором работает 8 стационарных котлов и один непрерывнодействующий типа Камир, установлена 12-ножевая рубительная машина, построен новый отбельный цех, работающий по непрерывной 6-ступенчатой схеме отбелки с применением в двух ступенях отбелки ClO_2. Производительность нового цеха отбелки 70 000 *т* вместо 20 000 *т*. Установлен новый мощный регенерационный котел производительностью 400 *т* системы Бабкок и Вилькокс, наиболее крупный в Скандинавии. Общее произ-во бумаги 86000 *т/г*. С. Иванов

9П446. **Современное состояние производства бумажной массы.** Ота Такэо. «Сэйси когё, J. Pulp and Paper Ind.», 1959, 8, № 12, 19—22 (японск.)

9П447. **Работа установки для подготовки растворов на фабрике.** Perdue L. W. Operation of pine bluff chemical furnish system. «Tappi», 1960, 43, № 9, 182A—183A (англ.).—Описана работа отделения приготовления р-ров и суспензий и подачи их на бумагоделательную машину и каландры. Дозируются все производственные р-ры путем непрерывного измерения плотности по Боме. А. З.

9П448. **Отрыв бумажного полотна от гауча с открытой тягой. I. Теория.** Campbell J. G. Sheet take-off at an open-draw couch. I. Theory. «Appita», 1960, 14, № 1, 32—37. Discuss., 44—47 (англ.).—Силы, действующие на бумажное полотно (ПБ) при сходе его с сетки гауча, были теоретически рассчитаны Мардоном. Но он не учел действия всасывания. Гендри и Баглей предполагают, что слои воды, находящиеся между ПБ и сеткой, после выхода ПБ с гауча снова впитываются в бумагу. Это положение представлено в графич. фор-

ме. Показано, что линия схода ПБ с сетки может изменять свое положение, перемещаясь вверх или вниз от рабочей области. Резкое перемещение линии схода бумаги с сетки вниз может вызвать обрыв БП. Начавшийся надрыв полотна может вызвать разрыв всего БП под влиянием натяжения. С. Иванов

9П449. **Отрыв бумажного полотна с открытой тягой. II. Практические испытания.** Tardif J. W. Sheet takeoff at an open-draw couch. II. Practical testers. «Appita», 1960, 14, № 1, 38—44. Discuss., 44—47 (англ.).— Проанализированы факторы, влияющие на эффективность и легкость передачи бумажного полотна (ПБ) с сетки на сукно первого пресса и на максим. скорость, с которой может работать бумагоделательная машина с открытой тягой на гауче. Наиболее важным фактором является прочность ПБ и способность машины вырабатывать равномерный лист бумаги и поддерживать постоянное натяжение ПБ. Влияние колебания тяги и колебания качества бумаги может быть частично снижено установкой передаточного валика или отсасывающего ящика. Однако установка их вызывает увеличение натяжения ПБ и, следовательно, снижает максим. скорость машины. Факторы, влияющие на максим. скорость бумагоделательной машины, представлены графически. Обсуждены причины обрывов ПБ на гауче и случаи, имеющие место при обрывах. Сообщение I см. реф. 9П448. С. Иванов

9П450. **Тальк для улучшения проклейки и уменьшения смоляных затруднений.** Senger F. Talkum zur Verbesserung der Leimung und Verminderung der Harzschwierigkeiten. «Österr. Papier-Ztg», 1960, 66, № 10, 11 (нем.).—Приведены данные из литературных источников о влиянии различных наполнителей на смоляную проклейку бумаги. Гипс и тальк не ухудшают степени проклейки бумаги, тогда как остальные минер. наполнители и, в особенности, каолин и бланфикс сильно ее снижают. Рассмотрены различные принципы борьбы со смоляными затруднениями в бумажном произ-ве. Тальк адсорбирует частицы смолы и тем самым предотвращает их коагуляцию, уменьшая смоляные затруднения. С. Иванов

9П451. **Нанесение на поверхность бумаги модифицированного крахмала с добавкой синтетических веществ и без них.** Millar R. J. B. Surface application of modified starch with and without synthetic additives. «Paper-Maker (Engl.)», 1960, 139, № 1, 44, 46—47, 56 (англ.).—Доклад на конференции в Париже (октябрь 1959). Рассмотрены способы поверхностного нанесения крахмала, казеина, латексов СК (стиролбутадиен, метилметакрилатбутадиен) и синтетич. смол, применяемых для отделки и улучшения качества полиграфич. бумаги разных сортов. Н. Рудакова

9П452. **Удержание различных видов крахмала, карбоксиметилцеллюлозы и альгинатов на сетке бумагоделательной машины.** Jayme Georg, Demmig Werner. Die Retention verschiedener Stärke-, CMC- und Alginattypen auf dem Papiermaschinensieb. «Papier» (BRD), 1960, 14, № 10a, 625—630 (нем.; рез. англ., франц.).—Удержание клеящих в-в на сетке и в ловушке изучали на спец. разработанной модельной аппаратуре с целью получения сопоставимых данных с производственными условиями. Найдено, что удержание альгинатов (А) на сетке в выбранных условиях составляло 90% и что длина цепей А и введение вспомогательных в-в не оказывает влияния на удержание. Удержание в этих условиях карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) составило 75%, а крахмала (К) лишь в лучшем случае достигало 48%, при этом оно сильно зависело от типа применяемого К. Наполнители и смоляной клей снижают удержания К. В опытах было установлено, что К и TiO_2 отрицательно влияют на удержание смоляных к-т. К понижает, а А и КМЦ повышают удержание наполнителей. Наряду с удержанием на сетке имеет большое значение для использования макулатуры улавливание клеющих в-в ловушками. Удержание на сетке и в ловушках неодинаково. При использовании маисового К потери на ловушке ниже, чем при использовании картофельного К, несмотря на более низкое удержание на сетке. В этом случае более низкое удержание на сетке компенсируется более высоким удержанием в ловушке. С. Иванов

9П453. **Производство бумаги и картона сухим способом.** Pusyrew S. A., Dimitriev M. Fabrication du papier et du carton par le procédé sec. «Papeterie», 1960, 82, № 10, 733, 735, 737, 739 (франц.).—Приведено описание технологии и схем произ-ва сухим способом равнопрочной и неравнопрочной бумаги и картона, составленных по материалам Всесоюзного н.-и. ин-та бум. пром-сти СССР. М. Нагорский

9П454. **Факторы, влияющие на качество отделки.** Perrin A. R., Jr. Finishing: success or failure. «Tappi», 1960, 43, № 9, 202A—203A (англ.).—Перечислены факторы, оказывающие влияние на качество бумаги или картона в процессе отделки: состояние отделочных валов, спец. оборудования, обрезка кромки листа и упаковка готовой продукции. А. Соколова

9П455. **Гладкость поверхности бумаги.** Anderson Albin. Pappers ytjämnhet — litteratursammanställning. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 11, 356—368 (шведск.; рез. англ., нем.).—Обзор (методы определения и применяемые приборы; факторы, влияющие на гладкость поверхности: целлюлоза, прессовая и сушильная часть бумагоделательной машины, каландрирование; теория каландрирования и факторы, влияющие на каландрирование; машины для каландрирования: суперкаландры, статич. лабор. каландры; хранение бумаги перед и после каландрирования, влияние гладкости поверхности на печатание). Библ. 60 назв. А. Х.

9П456. **Улучшение качества бумаг химическим путем и бумаги из синтетических материалов.** Falter Karl-Adolf. Chemische Papierveredlung und synthetische Papiere. «Polygraph», 1960, 13, № 16, 803—804 (нем.).—Уменьшение пылимости печатных бумаг (Б), уменьшение деформируемости при увлажнении, улучшение ровноты поверхности достигают наряду с применением при проклейке в массе парафинов, смоляного клея и сульфата алюминия, применением конденсационных смол, напр. мочевиноформальдегидных. Офсетные Б при этом получают высокую прочность к выщипыванию. Таким же образом применяют оптически отбеливающие в-ва для Б. Для поверхностной проклейки, наряду с ранее применяемыми крахмалами и казеинами, с успехом применяют латексы СК и их сополимеры. Такого рода покрытия в отличие от полученных с применением НК не стареют при хранении Б. Дан обзор новых видов Б для упаковки, получаемых сочетанием Б и пленок из синтетич. материалов (поливинилацетат, производные поливинила, полиамиды и сополимеры). Опытным порядком доказана возможность изготовления Б из льна и древесной целлюлозы, с добавлением в массу синтетич. волокон (найлон, дакрон и орлон) (до 50% по весу Б). Добавление синтетич. волокон резко увеличивает прочность к изгибу (до 40 000 двойных перегибов), но стабильность размеров Б при увлажнении при этом не улучшается. Изготовление Б только из синтетич. волокон не имеет пока перспектив на практич. применение по экономич. соображениям. А. Закощиков

9П457. **Улучшение печатных свойств бумаг введением в их композицию соломенной целлюлозы.** Wultsch Ferdinand, Schubert Karl. Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papieren durch Zusatz von Strohzellstoff. «Papier» (BRD), 1960, 14, № 10, 458—461 (нем.; рез. англ., франц.).—Добавление соломенной целлюлозы (СЦ), полученной нейтрально-сульфитным способом, к обычной сульфитной (еловой) целлюлозе (ЕЦ) в кол-ве до 28% по весу улучшает печатные

свойства бумаг (Б). Особенно хорошие результаты были получены при раздельном размоле СЦ и ЕЦ и когда СЦ размалывали до меньшей степени измельчения (или не размалывали вовсе), а ЕЦ размалывали обычным путем. Оценку печатных свойств Б производили при помощи прибора для пробной печати FOGRA, позволяющего одновременно количественно оценивать величиной констант — гладкость и эластичность, впитывающую способность и способность Б усваивать печатную краску. Отмечено положительное влияние добавок СЦ в композицию Б (облегчение размола, снижение расхода энергии, улучшение непрозрачности Б, способности удерживать наполнители, проклейки, гладкости поверхности Б). Отрицательными моментами являются: уменьшение динамич. прочности Б (напр., прочность к продавливанию, число двойных перегибов и др.), абс. величины прочности к разрыву, возрастание удлинения во влажном состоянии. А. Закощиков

9П458. Об определении веса газетной бумаги, сделанной на двух бумагоделательных машинах. Ogaru M., Toth R. Aspecte din realizările gramajului hîr tiei de ziar. «Standardizarea», 1960, 12, № 4, 173—180, 207—208 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Показано изменение в течение одного года однородности веса газетной бумаги, вырабатываемой на двух аналогичных по конструкции машинах. Результаты исследованы статистич. методом. Сделано заключение, что можно поддерживать вес в пределах предусмотренных стандартом. Из резюме авторов

9П459. Современное состояние и производство окрашенной бумаги. Wultsch F., Ortner H. Heutiger Stand der Herstellung gestrichener Papiere. «Wochenbl. Papierfabr.», 1960, 88, № 21, 945—955 (нем.).

9П460. Изучение свойств пигментной бумаги и пути улучшения ее качества. Сопова О. И., «Сб. научн. работ Всес. н.-и. ин-т полигр. пром-сти», 1958, вып. 9, 28—82

9П461. Конденсаторная бумага для конденсаторов специального назначения. Полтева Н. Д., В сб. «Вопр. произ-ва конденсаторн. бумаги», М.—Л., Гослесбумиздат, 1959, 297—298.—Рекомендуется ввести в ГОСТ на конденсаторную бумагу, применяемую для спец. конденсаторов, показатели, характеризующие ее уд. объемное сопротивление или соответствующую ее проводимость. А. Х.

9П462. Усовершенствование бумаги для слоистых изделий. Katagiri Masaaki. Development of paper for laminates. «Rev. Electr. Commun. Lab.», 1960, 8, № 5—6, 199—208. Transl.— «Кэнкю дзицуёка хококу, Electr. Commun. Techn. J.», 1960, 9, № 5, 125—138 (англ.).—Описано усовершенствование метода произ-ва нового вида бумаги (Б) для слоистых изделий, изготовленной из хлопкового волокна и льна. При варке хлопковых хлопьев с р-ром NaOH отношение между кол-вом щелочи и медно-аммиачной вязкостью волокна или между кол-вом щелочи и содержанием α-целлюлозы определяется следующей приближенной ф-лой: $y = ae^{bx}$, где y — относительная вязкость или кол-во α-целлюлозы, a и b — константы, x — кол-во NaOH (в %). Для получения целлюлозы с большим кол-вом кристаллич. фракции в молекуле и высокой степенью полимеризации оптимальное кол-во NaOH 8—12%, варка 5 час. при 150°. Установлено, что созревание на воздухе в течение 10 суток вареного хлопкового волокна позволяет получить Б с лучшими впитывающими свойствами. Таким образом, были получены окрашенные Б и Б с содержанием минер. наполнителей, повышающих сопротивление износу от трения с использованием в качестве наполнителей графита и дисульфида молибдена. Разработана методика снижения электропроводности водн. вытяжки Б путем промывки волокна. Полученная для слоистых изделий Б отличается высокой степенью полимеризации, высокой прочностью на разрыв, низкой электропроводностью водноэкстрактивных в-в. Б отличается малой деформацией, высокими диэлектрич. свойствами, хорошими пробивными свойствами и хорошим сопротивлением износу. С. Иванов

9П463. Модификация поверхностных окрасок с помощью аминов. Claxton A. W. Modification of coating colors with amines. «Tappi», 1960, 43, № 3, 235—241 (англ.).—Добавление малых кол-в полиаминов или их солей к составам для поверхностной проклейки бумаг (Б) улучшает реологич. свойства составов и качества бумаг. Улучшаются печатные свойства Б, улучшаются блеск, белизна Б и непрозрачность, впитывание краски, печать получается более равномерной, лучше воспроизводятся полутона. Может быть снижен расход проклеивающих материалов при обработке поверхности Б. Эффективно действуют этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, тетраэтиленпентадиамин и др. и их полуацетаты. Эффективность применения диаминов зависит от pH среды. Действие амина (А) основывается на образовании соединений из молекул А и частиц крахмала или каолина и др. в массе, применяемой для покрытия по Б. При образовании таких соединений образуются новые связи между частицами и изменяется форма частиц. Увеличивается вязкость суспензий (напр., от 1,55 до 2,13), делаются более ярко выраженными явления тиксотропии. Влияние добавок А отмечается при рентгеноскопич. исследованиях. А. Закощиков

9П464. Полиэтилен низкого молекулярного веса в покрытии для картона. Rozenbaum Robert. Low molecular weight polyethylenes in paperboard coatings. «Appl. Plast.», 1960, 3, № 6, 34—37; «Paper and Print», 1960, 33, № 3, 323, 325—326, 329 (англ.).—Полиэтилен (П) низкого мол. веса, добавляемый к парафинам, улучшает лоск, хим. стойкость, прочность и ряд других свойств картона (К). Добавление П к парафину в покрытиях для К увеличивает т-ру размягчения парафина. Смеси из П и парафина широко используют для покрытия К, применяемого для упаковки молока, масла, мороженого и другой замороженной пищи, а также для гофрированного К. Применение П позволяет сэкономить большие кол-ва парафина. В. Замбровская

9П465. Покрытие картона полиэтиленом низкого молекулярного веса. Rosenbaum Robert. Coating paperboard with low molecular weight polys. «Amer. Boxmaker», 1960, 49, № 10, 13—15 (англ.).—Приведены характеристики полиэтиленов разных типов и их сравнение с парафинами. Добавка полиэтилена низкого мол. веса в покрытия картонов улучшает их прочность, лоск и сопротивление истиранию. А. Х.

9П466. Крахмальные клеи для производства гофрированного картона. Webb R. J., Reece M. C. Starch adhesive for corrugated board. «Adhesives and Resins», 1960, 8, № 7—8, 69—72 (англ.).—Разработан метод проклейки картона путем клейстеризации «in situ» крахмальной суспензии, содержащей 3 ч. воды и 1 ч. крахмала (К). При применении такой суспензии К можно работать на картоноделательной машине с большими скоростями. Приведены схема приготовления суспензии и метод контроля ее качества. Особенностью предлагаемого способа является применение предварительно клейстеризованного К, который смешивают с К и некоторыми необходимыми добавками, к смеси при перемешивании добавляют холодную воду. Клейстеризованный К является как бы носителем, который поддерживает сырой К в суспензии. Такую суспензию насосами непрерывно подают на картоноделательную машину, работающую со скоростью 214 *м/мин.* Крахмальная паста (клейстеризованный К) для неводостойкого гофрированного картона состоит из 265 *кг* кукурузного К; 7,7 *кг* NaOH, 7,7 *кг* буры, 1,14 *л* формалина и 1040 *л* воды. Для произ-ва влагоустойчивого картона в суспензию добавляют мочевиноформальдегидные или фенолформальдегидные смолы. А. Жушман

9П467. Мелованные бумаги в упаковочной технике. Souček Milan. Zušlechťované papíry v obalové technice. «Papír a celul.», 1960, **15**, № 7, 162—164 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—О применении парафинов и синтетич. смол (полиэтилена), полиакрилатов, полиамидных смол, поливинилацетата и их сополимеров для произ-ва бумаг с покрытием. Указаны способы их нанесения и свойства, которые они придают бумагам. Д. Г.

9П468. Вклад химической промышленности в дело улучшения использования древесины. Redfern Donald V. The chemical industries' contribution to improved utilization of wood. «Tappi», 1960, **43**, № 7, A216—A217 (англ.).—Вырабатываемые на предприятиях хим. пром-сти клеи и смолы используются при получении из бумажных отходов высококачественных бумажного литья и гофрированной тары для продуктов. Применение хим. добавок повышает выход массы и улучшает качество бумаги; добавка 1% смолы повышает прочность листа на разрыв и сопротивление продавливанию на 15—20%. Введение некоторых полимеров увеличивает число двойных перегибов, прочность на раздир и эластичность. Введение хим. добавок, улучшая физ.-мех. показатели бумаги, в то же время позволяет сохранить вес 1 *м*² бумаги. Отработанные щелока целлюлозного произ-ва являются сырьем для получения клеев, поверхностноактивных в-в и ряда хим. реагентов. В. Высотская

9П469. Взаимодействие переменных величин процесса, материала-основы и смолы при нанесении на него полиэтиленового покрытия методом шприцевания. Goslin J. P., Sweeney H. F. The interaction of processing variables, base materials, and resins in polyethylene extrusion coating. «Tappi», 1960, **43**, № 5, 434—447 (англ.).—В качестве подложки испытаны: крафт-бумага, милар «К» 202+, целлофан MSAD-80 и алюминиевая фольга. Для покрытий применяли полиэтилен марок «U», «Z», «W», «X», «V» и «У». Плотность первых трех варьировала в пределе 0,915—0,918, индекс размягчения изменялся от низкого до высокого 3,4; 10 и 23. Плотность «X» — 0,930; «V» и «У» имели плотность 0,923 и индекс размягчения 3,1 и 8,0. Покрытия наносили при разных скоростях и т-ре на каждом из указанных материалов. Наибольшая прочность склеивания наносимого полиэтилена с подложкой наблюдалась на миларе, алюминиевой фольге и крафт-бумаге, меньшая на целлофане. Индекс размягчения полиэтилена оказывал сильное влияние на адгезию. А. Соколова

9П470. Влияние добавок, применяемых в производстве упаковочных материалов, на качество пищевых продуктов. Calkins C. R. Food additives amendment problems of a packaging material manufacturer. «Tappi», 1960, 43, № 9, 14A, 16A (англ.)

9П471. Техника химической очистки в картонном производстве. Kipp Robert. Chemical cleaning procedures in the paperboard industry. «Tappi», 1960, 43, № 9, 220A—222A (англ.).—Описана техника очистки систем подготовки массы, промывки и содержания ванн сеточных цилиндров картоноделательных машин, промывки мокрых сукон, очистки рубашек отсасывающих валов и поверхности сушильных цилиндров. В зависимости от вида загрязнения и типа оборудования или одежды машины применяют для очищающих р-ров следующие хим. реагенты: щелочи, органич. р-рители, к-ты и комбинированные. Наиболее эффективным является способ циркуляции моющего агента и обработка при помощи спрысков. Обработку моющими средствами производят погружением (включая обработку перемешиванием, электролитич. и ультразвуковую), циркуляцией с применением водяных и воздушных спрысков, паром и во вращающемся цилиндре. С. Иванов

9П472. Техника производства бумаги и картона. Части 31, 32. Williamson Frank. Technique of paper and board making. Parts 31, 32. «World's Paper Trade Rev.», 1960, **153**, № 20, 1811—1812, 1814, 1816, 1818; № 22, 2001—2002, 2004, 2006 (англ.).—*31*. Обсуждаются вопросы модернизации котельных на картонных ф-ках, определение расхода воздуха, пароперегреватели, питатели воды, экономайзеры, водяные трубки котла, насосы, топливо. размеры котлов. Приведены некоторые практич. расчеты.

32. Рассматривается снабжение энергией картонных ф-к: двигатели, роль паровых машин и паровых турбин. Приведено несколько схем для модернизации котельных, выбора котельной и силовой станции. Описана силовая станция «Генриетта» и ее оборудование. Часть 30 см. РЖХим, 1961, № 4, 4П498. С. Иванов

9П473. Применение синтетических смол как стимул развития производства гофрированного картона. Sherwood Peter W. Synthetic resins accelerate market growth of corrugated board. «Paper Ind.», 1960, **42**, № 7, 490—491 (англ.).—Синтетич. смолы применяют в произ-ве гофрированного картона (К) в качестве спец. проклеивающих, пропитывающих в-в, для поверхностных покрытий, промежуточного слоя в спец. водостойких К. Перечислены основные виды применяемых смол и их свойств. Введение новых синтетич. смол улучшило качество К и позволило получать К различных свойств, что обеспечило ему расширение применения и в связи с этим рост произ-ва. В США произ-во К с 1955 до 1960 г. (включительно) увеличилось на 18%. А. Соколова

9П474. Борьба с короблением картона в гофрировальной машине. Phillips D. B. Less warp. less gluing, more speed. «Tappi», 1960, **43**, № 3, A228—A230 (англ.).—Для устранения коробления полотна картона (ПК) в машине для гофрирования на предприятии фирмы Longview Fibre Co. введены в действие два устройства: система дополнительной сушки ПК и система заправки ПК перед клеильным прессом. Система сушки состоит из воздуходувок мощностью 155,7—198 *м*³/*мин* воздуха, воздуховода диам. 914 *мм*, парового змеевика диам. 1067 *мм* и системы воздуховодов, подающих горячий воздух при 57—68° со скоростью 156—170 *м*/*мин* в передвижные сопла, смонтированные поперек ПК. Система обеспечивает равномерную сушку ПК и позволяет увеличить скорость гофрировальной машины на 15,2 *м*/*мин*. Реконструкция клеильного пресса заключалась в утяжелении и смещении оси прижимного вала на 12,5—19 *мм* от центральной оси; в закреплении разгонного вала на 127 *мм* выше горизонтальной оси прижимного вала и в пропускании ПК перед клеильным прессом над прижимным валиком, а не под ним, что устраняет излишнее увлажнение ПК при проклейке, и тем самым уменьшает коробление. А. Соколова

9П475. Опилки как сырье для плит (строительных). Kolejáк Milan. Piliny ako surovina na vel'koplošné materiály. «Dřevo», 1960, **15**, № 10, 295—298 (словац.; рез. русск., нем.).—Опилки в строительных стружечных плитах применяют в основном для их срединной части. Наиболее целесообразно применение гидролизованных опилок. Главной проблемой при произ-ве плит является разработка оборудования, обеспечивающего экономичность этого производства. Из резюме автора

9П476. Одностороннее поглощение воды и масла твердыми волокнистыми плитами. Österberg Lars, Brauns Otto, Back Ernst. Enkelsidig vatten- och oljeabsorbtion hos hårda fiberskivor. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 19, 658—664 (шведск.; рез. англ., нем.).—Описан видоизмененный аппарат для измерения поглощения жидкости волокнистыми плитами (П) по методу Кобба. После обработки жидкостью поверхности испытуемой П, избыток жидкости, оставшейся на поверхности П, можно очень быстро удалить. Поглощение жидкости П выражается в *г* на 1 *м*² П при

размере испытуемой площади, равной 1,000 $дм^2$ и определяется по привесу П в *г* на 1 $м^2$. **Время контакта с** жидкостью при стандартных испытаниях устанавливается в 2 часа для воды и 3 мин. для масел при 20°, вязкость которых 3 *спуаза*. При смачивании П водой угол контакта в условиях «вода-воздух-П» изменяется во времени. Проникновение жидкости в пористый материал подчиняется общей зависимости между объемом проникшей жидкости (V) и временем поглощения (T) и выражается: $V = A + B\sqrt{\gamma \cos \theta T/\eta}$, где η — вязкость жидкости: γ — ее поверхностное натяжение; θ — угол контакта с твердым телом; A — положительная, или отрицательная константа (в зависимости от течения процесса проникновения жидкости); коэф. B определяется характером пористости материала. Приведена серия графиков зависимостей: 1) поглощения жидкости от времени, 2) поглощения масла от его вязкости, 3) глубины проникновения масла от времени, 4) поглощения масла от давления и другие зависимости. Установлено, что кол-во поглощенной жидкости возрастает пропорционально квадратному корню из времени ее контакта с П. Кол-во поглощенного масла обратно пропорционально квадратному корню из его вязкости. Проникновение минер. масла в глубину, отнесенное к корню из единицы времени, идет много глубже в направлении, параллельном к поверхности П, чем нормально к поверхности. М. Нагорский

9П477. **Сухой способ производства плит фирмы Bowater's board Co.** D y c k A. W. J. Bowaters moves into more diversified production. «Paper Ind.», 1960, **42**, № 7, 480—484, 493 (англ.).—Древесина хвойных и лиственных пород поступает в древесный отдел по водн. лоткам, окаривается в двух барабанных корообдирках и рубится в щепу в двух десятиножевых рубительных машинах. Подача щепы в бункера осуществляется автоматически. Поступая через шнековый питатель в варочный аппарат, щепа пропаривается в течение 5 мин. под давл. 10,2 *ат* и через систему шнековых питателей передается в четыре дисковых рафинера, в которые одновременно через отверстия полого вала поступает синтетич. смола в жидком виде, чаще всего фенольная. Сушка размолотого волокна осуществляется в течение 6 сек. в двух сушильных камерах при т-ре ~538° в потоке горячего воздуха. Высушенное волокно выгружается через циклонный сепаратор, оборудованный скребками. Сухое волокно в воздушном сепараторе разделяется на фракции и хранится в отдельных бункерах, оборудованных объемными питателями с электроуправлением. Из бункеров воздушными потоками со скоростью 41,5 *м/сек* последовательно волокно подается через вибрирующие сопла на сетку аппарата для свойлачивания; воздух удаляется через сетку сосунами, а на сетке откладывается многослойное полотно, толщина и плотность которого регулируется боковыми отсасывающими установками. Верхний слой полотна состоит из тонкого волокна, позволяя получить плиты (П) с облагороженной поверхностью. Полотно уплотняется между двумя бесконечными лентами предварительного компрессора, двумя валами с узким зазором и рядом небольших валов, и поступает на конвейер, где продольные и поперечные пилы обрезают кромку полотна и разрезают его на П нужного формата. Подача П в пресс производится цепной системой. В прессе, вмещающем до 20 П, они выдерживаются в течение 2,5 мин. при т-ре ~230° под давл. 68 *ат*. П затем охлаждаются и увлажняются. Шлифуются П на трехленточном высокоскоростном шлифовальном станке. А. Соколова

9П478. **Контроль приборов для определения физико-механических характеристик бумаги и картона.** Z a m f i r e s c u M. Controlul aparatelor pentru determinarea caracteristicilor fizice şi mecanice ale hîrtiilor şi cartoanelor. «Metrol. apl.», 1960, **7**, № 3, 105—109, 143, 144 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Изложены принципы, положенные в основу контроля приборов для определения физ.-мех. характеристик бумаги и картона: метод соответствия приборов, заключающийся в проверке характеристик прибора; метод сравнения, заключающийся в определении на проверяемом приборе и на эталонном приборе, а также смешанный метод, основанный на проверке характеристик прибора и на сравнительных испытаниях испытуемого и эталонного приборов. Приведены результаты определений характеристик бумаги и картона и дан анализ неполадок приборов для них. Из резюме автора

9П479. **Технология и автоматический контроль бумажного производства.** Ф у р у д з а в а М а к о т о. «Сэйси когё, J. Pulp and Paper Ind.», 1959, **8**, № 6, 16—19 (японск.)

9П480. **Оснащение контрольно-измерительными приборами процесса непрерывного размола массы.** B a r b e r R. F. Process instrumentation for continuous refining. «Paper Trade J.», 1960, **144**, № 44, 24—26 (англ.).—Размольно-подготовительные цехи бумажных предприятий оснащаются контрольно-измерительными и регулирующими приборами: для измерения кол-ва протекаемой по трубопроводу бумажной массы при помощи магнитного потокомера и для регулирования работы рафинеров и мельниц Жордана по разности т-ры до и после размола. Описаны различные системы подготовки бумажной массы, состоящей из нескольких компонентов, по непрерывному и циклич. методу размола. Приведена схема непрерывного размола. С. Иванов

9П481. **Автоматизация процессов бумажного производства, некоторые последние применения.** G a r d n e r R. C. Towards a more automatic papermaking process-some recent applications. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, **61**, № 10, T485—T489 (англ.).—Описан контроль процессов произ-ва бумажной массы, бумагоделательной машины (БМ) и вспомогательного оборудования потока БМ № 13 ф-ки Айлесфорд, предназначенной для выработки типографской и газетной бумаги при скорости 600 *м/мин*. Все контрольно-измерительные и регулирующие аппараты автоматич. действия сосредоточены в спец. звуконепроницаемом помещении, оборудованном установкой для кондиционирования воздуха. Описана полуавтоматич. система роспуска целлюлозы на гидрапальперах, регуляторы конц-ии массы и система смешения волокнистых компонентов и каолина. Автоматич. бракомольная установка для переработки сухого бумажного брака работает согласованно с аппаратурой переработки мокрого брака и управляется с помощью фотоэлектрич. системы. Приведены примеры контроля процессов, применяемых на других з-дах и машинах: для приготовления суспензии каолина, варки крахмального клея непрерывным способом и регулирования влажности на самосъемочных бумагоделательных машинах, а также схемы установок и приборов для этого. С. Иванов

9П482. **Приборы и методы для оценки работы напорного ящика.** G a v e l i n G. Instruments and methods for the evaluation of head box performance. «Paper Technol.», 1960, **1**, № 5, 497—504. Discuss., 505—506 (англ.).—Дано описание применяемых приборов и методов исследования работы напорного ящика (НЯ). Установлено, что если бетаметр для измерения профиля бумажного полотна питается через счетно-вычислительную машину, полученная информация позволяет рассчитать отклонения от стандартного веса 1 $м^2$ как в продольном, так и поперечном направлении бумажного полотна. Это используется для контроля однородности бумаги по весу и выявления мест возникновения отклонений от нормы. Отмечена полезность измерения профиля толщины бумаги на накате. Были зарегистрированы колебания давления массы в НЯ и при подаче массы насосом с целью определения колебаний в пото-

ке массы, вытекающем на сетку машины из щели НЯ, а также изучены при помощи вибратора помехи, вызываемые вибрацией оборудования. Примененная в исследованиях высокоскоростная фотографич. съемка оказала большую пользу в выявлении состояния (положения) струи массы, вытекающей из щели НЯ и способа соприкосновения ее с сеткой бумагоделательной машины. Воздух в бумажной массе в НЯ определялся чувствительным анализатором; содержание воздуха в бумажной массе влияет на условия течения потока. С. Иванов

9П483. **О производственном использовании весомера и влагомера.** Berglund William K. Production use of the accuray and hygrotester. «South. Pulp and Paper Manufacturer», 1960, 23, № 4, 102—104; «Tappi», 1960, 43, № 4, A169—A170 (англ.).—Данные о практич. использовании (на одном из предприятий в шт. Флорида) для контроля веса кв. метра и влажности бумаги весомера и влагомера. Весомером определяют вес 1 $м^2$ бумаги. Он имеет источник радиоактивного излучения с сигнальной детекторной головкой (ДГ), которая автоматически включается через каждые 30 мин. и в течение 3 мин. проходит по ширине полотна бумаги (БП) от лицевой к приводной стороне машины и обратно. При обрыве ПБ автоматически ДГ отводится и не затрудняет процесса заправки. Сигналы от ДГ, расположенной в сушильной части, передаются к записывающим аппаратам, находящимся в конце сушильной и в мокрой частях машины. ДГ, расположенная в конце мокрой части машины, имеет обратную связь (регулирующую) с выпускной щелью напорного ящика. Влагомер смонтирован в месте передачи ПБ от 2-го машинного каландра к накату. Сигналы от скользящего датчика или башмака влагомера передаются к самопишущему прибору, вычерчивающему кривую изменения влажности по ширине ПБ и среднюю влажность ПБ, которая записывается один раз через каждые 20 сек. (время движения башмака от лицевой стороны машины к приводной или обратно). Точность работы этих приборов обеспечивает целесообразность их использования при проведении исследовательских работ. Заводы-изготовители первого «Industrial Nucleonics, Inc.», и второго — «Paul Lippke Co.» — Германия. М. Белецкая

9П484. **Очистка целлюлоз в гидроциклонах.** Mititelu C. Epurarea celulozei în hidrocicloane. «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 9, 288—294 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Рассмотрен вопрос очистки целлюлоз в гидроциклонах (ГЦ) с теоретич. и в особенности с практич. точек зрения. Даны характеристика некоторых типов ГЦ шведского и финляндского произ-ва, испытанных в различных промышленных установках большого объема, а также ряд технологич. схем по монтированию ГЦ. Приведены таблицы, содержащие практич. результаты и показатели работы установок. Из резюме автора

9П485. **Концентрирование сульфитных отработанных щелоков путем выпаривания.** Plechatý Ladislav, Velímský Vladimír. Zahušťování sulfitových výluhů odpařováním, «Papír a celul.», 1960, 15, № 8, 171—176 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены схема и описание выпарных (Эшер-Висс, Пурги, Рамен, Розенбаум, Кестнер и др.) аппаратов, а также описание устройств «Сері» для предотвращения инкрустации. Из резюме авторов

9П486. **Основные величины для оценки и выбора выпарных аппаратов.** Plechatý Ladislav, Velínský Vladimír. Hlavní hodnoty pro posuzování a volbu odpařovacích stanic. «Papír a celul.», 1960, 15, № 9, 195—198 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Рассмотрены расход пара и коэф. теплоотдачи многокорпусных аппаратов, определены оптимальные кол-ва спиртовых конденсатов из вторичного пара, которые целесообразно собирать и перегонять, а также оптимальное кол-во корпусов выпарных аппаратов в зависимости от объема упариваемых щелоков. См. реф. 9П485. Из резюме авторов

9П487. **Аппарат для выпарки черных сульфатных щелоков с сетчатым сепаратором.** Jurgensen H. D., Jacoby H. E., Lankenau H. G. Sulfate black liquor evaporator operation with mesh pad type separators. «Tappi», 1960, 43, № 6, A193—A196 (англ.).—Установка сетчатых сепараторов на аппаратах многокорпусной выпарки снижает потери хим. реагентов, не требуя значительных капитальных затрат и не влияя на технологич. процесс. А. Соколова

9П488. **К вопросу об улучшении сеток бумагоделательных машин.** Глухова З. Ф., В сб. «Вопр. произ-ва конденсаторн. бумаги». М.— Л., Гослесбумиздат, 1959, 308—309

9П489. **Новое в области клеильных прессов в Европе.** Barker Ernest F. What's new with size presses in Europe. «Paper Trade J.», 1960, 144, № 38, 36—39 (англ.).—На Деттингенской бумажной ф-ке (Зап. Германия) установлен уникальный горизонтальный клеильный пресс (КП) отдельно от бумагоделательной машины (БМ), предназначенный для различных операций поверхностной обработки и облагораживания бумаги: для поверхностной проклейки, мелования, окраски, пропитки и кондиционирования по влажности. Это — первая в мире установка подобного рода. Она состоит из раската особой конструкции «flying splice», КП, сушильной части и наката. Фирмой Брудерхауз, изготовившей установку, отмечены следующие ее преимущества перед установкой КП: 1) Скорость ее не зависит от рабочей скорости БМ и процесс ее работы не связан с работой машины. КП не всегда используется на машине и его включение и выключение из работы связаны с остановом машины. 2) Отдельная установка КП позволяет производить опытные работы, не влияющие на производственную работу БМ. 3) Такая установка позволяет производить 2-кратную обработку бумаги. Описываемая установка имеет в длину 18 *м*, ширину 2,8 *м* и высоту 5,7 *м*. Рабочая скорость установки может изменяться от 50 до 300 *м/мин*, заправочная скорость 10 *м/мин*. Дано подробное описание устройства КП. Фирма Брудерхауз строит еще две аналогичные установки для Австрии и Голландии. Первая из них будет обладать двумя КП в одном агрегате и позволит сразу выполнять две различные операции покрытия. С. Иванов

9П490. **Показатели для оценки качества мокрых сукон бумагоделательной машины.** Hanatschek Erhart. Kriterien der Papiermaschinen-Nassfilze. «Paperi ja puu», 1960, 42, № 11, 607—614, 616 (нем.; рез. англ.).—Основные показатели мокрых сукон: пропускная способность по отношению к воде, отсутствие маркировки на бумаге и прочность сопоставлены с общим весом поперечных нитей, приходящихся на 1 $м^2$ сукна, и их числом на 10 *см*; установленная зависимость выражена графически. Приведенная сводная диаграмма для всех 3 показателей наглядно иллюстрирует, что улучшение какого-либо одного показателя может идти только за счет снижения двух остальных. А. Попов

9П491. **Исследование работы сушильной части бумагоделательной машины.** Гаевский В. А. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1959, 28, 73—77

9П492. **Прессовые сукна для выработки конденсаторной бумаги.** Фляте Д. М., Рысова А. П. «Бум. пром-сть», 1960, № 6, 28—29.—Сукна (С) марки М-70ГЛ, применяемые при произ-ве конденсаторной бумаги (Б), отличаются следующими преимуществами по сравнению с С марки М-70: срок их службы больше на 13—26%, удлинение меньше в 1,5 раза, а толщина шерсти, выпадающей на Б, меньше в 1,5—2 раза. Показатели начальной водопропускной способности и поперечной усадки обоих видов С примерно одинаковые. Вес 1 $м^2$ ткани С марки М-70ГЛ (470—520 $г/м^2$) обеспечивает

более благоприятные условия для получения доброкачественной конденсатарной Б по показателю воздухопроницаемости. Эти С позволяют устойчиво вырабатывать конденсаторную Б толщиной 5—6 μ. А. Хованская

9П493. **Турбовоздуходувка для бумагоделательных, картонных и целлюлозных машин.** Y e r s i n A. F. Turbair vacuum system for paper, board and pulp machines. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 9, 112—114 (англ.).—Вакуум-система с использованием турбовоздуходувки была разработана фирмой Sulzer Bross Ltd в Швейцарии во время войны. Система основана на применении радиальных воздуходувок. В настоящее время эта система получила широкое распространение, и в работе находятся ~300 установок. Вакуум-установки с использованием турбовоздуходувок удовлетворяют всем требованиям произ-ва как для больших, так и малых бумагоделательных машин. Она обладает большой гибкостью и хорошо приспосабливается к переменной нагрузке бумагоделательной машины при выработке разных сортов бумаги и достаточно надежна в работе. Наиболее крупная установка такого рода с использованием только одной турбовоздуходувки работает в Финляндии на быстроходной газетной машине шириной 7,3 *м*. Ее производительность 1860 *м³/мин* и мощность двигателя 1530 *квт*. Приведены описания устройства воздуходувки и принципиальная схема вакуум-установки. С. Иванов

9П494. **Характеристика некоторых новых конструкций напорных ящиков с применением гидравлических измерений.** M a r d o n J a m e s, W a h l s t r ö m B ö r j e. The characterization of some modern headboxes by the use of hydraulic measurements. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 20, 716—728 (англ.; рез. шведск., нем.).—Рассмотрены результаты проведенных измерений внутри в напорном ящике (НЯ) и в выпускной щели последнего; сделаны сравнения для различных НЯ. Обсуждены допустимые пределы колебаний давления в потоке массы, выходящей из выпускной щели НЯ. Отмечена ценность использованной техники гидравлич. измерений для анализа работы НЯ. Библ. 11 назв. С. Иванов

9П495. **Статистически обоснованный способ отбора образцов для определения соответствия веса квадратного метра бумаги техническим условиям.** M o y e r J e r r o l d H. A statistically based sampling procedure for estimating conformance to basis weight specifications. «Tappi», 1960, 43, № 9, 761—769 (англ.).—Прием рулона бумаги (Б) или картона производят по соответствию веса 1 *м²* отобранного образца Б технич. требованиям. Вес 1 *м²* Б отобранного образца не всегда соответствует таковому во всем рулоне Б. Предложены метод для определения величины возможного отклонения веса 1 *м²* Б внутри рулона в продольном и поперечном направлении полотна и схема отбора образцов, основанная на знаниях колебаний свойств Б внутри рулона. Обоснован статистич. метод отбора и кол-во образцов для испытания, а также допустимые пределы отклонений, которым должен соответствовать средний образец для устранения приема рулонов, в которых большая часть Б может находиться за пределами норм технич. условий на Б. С. Иванов

9П496. **Определение влажности древесины при помощи радиоактивных изотопов (β-лучей).** N o a c k D e t l e f, K l e u t e r s W i l h e l m. Über die Bestimmung des Holzfeuchtigkeitsgehaltes mit Hilfe radioaktiver Isotope (β-Strahlen). «Holz Rohund Werkstoff», 1960, 18, № 8, 304—308 (нем.; рез. англ.).—Для определения влажности тонких листов древесины (толщиной ~2 *мм*) предложено пользоваться прибором с источником излучения Sr^{90} и определять изменение абсорбции β-лучей в зависимости от плотности древесины. Метод пригоден для непрерывного контроля за процессом сушки древесно-стружечных плит, шпона и т. д. Н. Рудакова

9П497. **Целлюлоза и бумага: химия и химическая технология. Том I. Варка и отбелка. 2-е издание, дополненное и исправленное.** C a s e y J a m e s P. Pulp and papers: chemistry and chemical technology. Vol. 1. Pulping and bleaching. 2nd ed. rev. and enlarg. New York — London, Interscience, 1960, XIX, 675 pp., ill., 7£ 7sh. (англ.)

9П498. **Производство массы и бумаги из бамбука.** S c h u h C h a r l e s H e r m a n. Production of bamboo pulp and paper. [Government of Burma]. Пат. США 2929756, 22.03.60.—Предлагается способ и аппарат для получения бамбуковой массы. Стебель бамбука, содержащий >40% влаги дезинтегрируют ударным действием зубьев, закрепленных на поверхности вращающегося барабана. Высота зубьев 12,5—25 *мм*, диам. 3—6 *мм*, 8—12 тыс. ударов на 1 погонный дюйм (25 *мм* ширины ствола бамбука и на 1 дюйм подачи ствола), длина волокон получаемой массы 10—25 *мм*. Кол-во мелочи, проходящей через сито, 100 меш. ⩽10%. Полученный волокнистый материал диспергируют в воде механич. перемешиванием при pH 12 и используют для получения бумажной продукции путем отлива, прессования и сушки. Предусмотрена возможность сортирования волокнистой массы после измельчения; использование ½—2% щелочи для диспергирования волокнистой массы с последующей отмывкой волокна от щелочи или без отмывки щелочи; отбелка волокнистой массы гидросульфитом цинка, а также дополнительный размол волокнистой массы в роллах и введение в бумажную массу проклеющих в-в и минер. наполнителей. Приведены описание устройства аппарата и его схематич. чертеж. С. Иванов

9П499. **Производство ацетата целлюлозы.** Т о р и г а т а Х и р о т о с и, Х а р а К о с а к у. [Мицубиси рэён кабусики кайся]. Японск. пат. 7796, 18.09.57.—Сырую целлюлозу активируют лед. CH_3COOH, деполимеризуют и ацетилируют при перемешивании, охлаждают и добавляют предварительно охлажд. основную ацетилирующую смесь, т-ра при этом повышается вследствие р-ции, в результате которой получают ацетат целлюлозы. П р и м е р. К хлопковому пуху или к древесной целлюлозе (100 ч.) добавляют 300 ч. лед. CH_3COOH и нагревают в течение 15 мин. при 50°, затем постепенно добавляют р-р из 2 ч. 98%-ной H_2SO_4 и 100 ч. лед. CH_3COOH. Нагревают в течение 20 мин. при 40°; целлюлоза в этих условиях деполимеризуется до степени ~350. К полученному продукту прибавляют ацетирующую смесь из 60 ч. уксусного ангидрида и 100 ч. лед. CH_3COOH и реакционную смесь выдерживают в течение 20 мин. при 20°, а затем сильно перемешивают до эмульсионного состояния продуктов р-ции. Эмульгированный продукт охлаждают до 15° и добавляют к нему смесь из уксусного ангидрида, предварительно охлажд. до —5°, и 2 ч. серной к-ты, перемешивают и оставляют для отстаивания. Примерно через 10 мин. т-ра повышается до 45°. После сильного перемешивания получают совершенно прозрачный р-р ацетата целлюлозы, который высаживают водой, подвергают как обычно созреванию, растворяют в ацетоне, отстаивают, переосаждают водой и сушат. Сравнивается время ацетилирования и качество полученного продукта с этими же показателями для ацетата целлюлозы, полученного по принятым методам. Ю. Жмакин

9П500. **Влагопрочная бумага и способ ее получения.** K e i m G e r a l d I. Wet-strength paper and method of making same. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2926116, 23.02.60.—В бумажную массу вводят неотверждённую термореактивную катионную смолу (ТС), являющуюся полимерным водорастворимым продуктом р-ции эпихлоргидрина (I) и полиамида (ПА), получаемого из полиаминов полиэтиленовых углеводородов (ЭУ) и содержащей 3—10 (оптимально 4—8) атомов С предельной двуосновной карбоновой к-ты (ДК) в ус-

ловиях, обеспечивающих образование водорастворимого ПА, содержащего повторяющуюся группу —NH$(C_nH_{2n})_x$CORCO—, где n и x равно 2 или >2 и R — двухвалентный остаток ДК. В качестве ДК можно применять янтарную, адипиновую, азелаиновую или другую к-ту, а также смесь двух или нескольких ДК; в качестве ЭУ используют диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин и дипропилентриамин, а также их смеси и неочищ. ЭУ. Р-цию между ДК и ЭУ ведут при 110—250° (обычно при 160—210°) при атмосферном давлении в течение 0,5—2 час. Мол. отношение ЭУ к ДК должно быть 0,9 : 1—1,2 : 1. ТС получают р-цией ПА с I в водн. среде при 45—100° (оптимально 45—70°), причем продолжительность р-ции выбирают так, чтобы вязкость 20%-ного р-ра при 25° соответствовала величине С или выше по шкале Гарднер-Холдт. По достижении заданной вязкости добавляют воду для получения 10%-ного р-ра ТС, который охлаждают до 25° и добавлением к-ты (HCl, H_2SO_4, HNO_3, HCOOH, H_3PO_4 или CH_3COOH) доводят pH до 5. При р-ции на каждую NH-группу ПА должно приходиться 0,5—1,8 (оптимально 1,0—1,5) моля **I**, ТС добавляют в кол-ве 0,1—5% от сухого веса бумаги (Б); она может быть нанесена на готовую Б распылением водн. р-ра или погружением в него с последующей сушкой в течение 0,5—30 мин. при 90—100°; водн. р-р ТС можно также добавлять к бумажной массе в ролл, массный чан, жордан, смесительный насос или напорный ящик; при сушке ТС отверждается, делается нерастворимой в воде, сообщая бумаге влагопрочность; отверждение может идти в кислой, нейтр. или щел. среде (pH 4,0—10); для предупреждения коррозии оборудования отверждение проводят при pH 6,0—9,0. П р и м е р. К 225 *г* (2,18 моля) диэтилентриамина и 100 *г* воды в трехгорлой колбе с мешалкой, термометром и холодильником добавляют 290 *г* (2,0 моля) адипиновой к-ты. После растворения к-ты реакционную смесь нагревают 1,5 часа при 185—200°, охлаждают под вакуумом до 140°, после чего добавляют 430 *г* воды; р-р ПА содержал 52,3% сухого в-ва и имел кислотное число 2,1. К 60 *г* р-ра ПА в круглодонной колбе добавляют 225 *г* воды, р-р нагревают до 50° и вводят по каплям в течение 11 мин. 12,5 *г* **I**. Содержимое колбы нагревают до 60—70° для получения вязкости Е по Гарднеру; добавляют 150 *г* воды и р-р охлаждают до 25°. Добавляют 11 *мл* 3,7%-ной HCl для получения pH 5,0. Полученный р-р содержал 9,0% сухого в-ва и имел вязкость С — D по Гарднеру. В массу из беленой крафт-целлюлозы, pH которой доведен до 9,0 добавлением 10%-ного р-ра NaOH, вводят ТС в кол-ве 1% от веса сухого волокна. Испытание изготовленной бумаги (~65 *г/м²*) показало ~30%-ное повышение прочности на разрыв во влажном состоянии. А. Попов

9П501. Бумага и способ ее производства. C r a i g W i l l i a m L. Paper and method of making same. [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Пат. США 2935438, 3.05.60.—Предложен способ произ-ва бумаги (Б) из целлюлозных волокон с применением специально приготовленных наполнителей, сообщающих Б улучшенные физ. и оптические свойства, повышающих ее пухлость, непрозрачность, белизну, гладкость. Такой наполнитель мало понижает прочность Б. Для получения наполнителя р-р $CaCl_2$ интенсивно перемешивают с растворимым силикатом, при этом образуются тонкодисперсный осадок силиката Ca (I), отношение $SiO_2 : CaO$ в **I** 3,5 : 1. I реагирует с $Al_2(SO_4)_3$, который вводят в кол-ве 4—20% от веса **I**, считая на Al_2O_3. Частицы **I** и Al_2O_3 ⩽ 2000A. Полученный минер. пигмент подают в виде (1—25% на волокно) суспензии в бумажную массу. П р и м е р. 20 *г* свежеприготовленного гидратированного I с мол. соотношением $SiO_2 : CaO$ как 4 : 1 разбавляют дистил. водой до конц. 10%-ной, затем перемешивают 5 мин., после чего добавляют при перемешивании такой же объем 20%-ного р-ра $Al_2(SO_4)_3$ (17,25% Al_2O_3), перемешивают 10 мин., доводя водой объем до 400 *мл* для получения 5%-ной суспензии **I**. После 30-секундного перемешивания определяют pH и отфильтровывают осадок на бумажный фильтр при помощи бюхнеровской воронки, затем сушат осадок при 105° и определяют выход. Приведены данные о влиянии кол-ва добавленного Al_2O_3 и pH (pH поддерживают ~8,4) на выход, а также другие примеры. С. Иванов

9П502. Бумага, проклеенная с одной стороны комплексным соединением, содержащим фтороуглеводород, а с другой — термопластическим веществом. H e s s b u r g L a w r e n c e J., R e n g e l G a y l e L. Paper sized with fluorocarbon agents on one side and coated on the opposite side with thermoplastic materials. [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Пат. США 2920979, 12.01.60.—Одну сторону пористой неклееной бумаги (Б) обрабатывают олеофобным, содержащим фтороуглеводород, проклеивающим составом (ПС), а другую покрывают нерастворимым в воде термопластич. в-вом (ТС). ПС представляет собой координационное комплексное соединение Cr и монокарбоновой к-ты, содержащей в молекуле 5—10 фторированных атомов C; оно может быть, напр., получено р-цией 1 моля предельно фторированной каприловой к-ты, $C_7H_{15}COOH$ с 3 молями CrO_2Cl_2 в р-ре 2-пропанола, являющегося одновременно восстановителем; в качестве ПС можно также использовать полимеры эфиров акриловой и метакриловой к-т и фторированных спиртов. ПС наносят на Б любым из известных способов в виде разб. водн. р-ра или р-ра в летучем органич. р-рителе в таком кол-ве, чтобы пористость Б заметно не снижалась; Cr-комплекс берут в кол-ве 0,05—0,5% от веса Б. В качестве ТС применяют парафин, битум или состав, применяемый для произ-ва копировальной Б, причем наносят их в расплавленном виде. Получаемая Б обладает не только олеофобными, но и гидрофобными свойствами; поэтому она может быть использована в качестве оберточной или для наружного слоя картона. Для произ-ва копировальной Б применяют Б из крафт-целлюлозы с садкостью 300—500 *мл* по канадскому стандратному методу при весе ~16 *г/м²*. А. Попов

9П503. Листы клейкой бумаги. A g u l n i k A r n o l d. Flat gummed paper. [Dennison Manufacturing Co.]. Пат. США, 2917396, 15.12.59.—Для произ-ва бумаги с односторонним покрытием набухающим в воде клеем (для изготовления этикеток, почтовых марок и т. д.), сохраняющей форму плоского листа при хранении в условиях различной влажности воздуха и не коробящейся при этом, применяют состав, представляющий собой эмульсию водн. р-ра набухающего в воде клея (К) в р-ре связующего (СВ) в каком-либо органич. р-рителе. Полученный состав наносят на листы бумаги и сушат последние обычным образом с применением натяжения. Органич. р-ритель для СВ должен растворять СВ лучше, чем вода, только частично смешиваться с водой, для обеспечения образования эмульсии К в р-ре СВ. Вес К в составе превышает вес СВ. В качестве р-рителя для СВ могут применяться толуол, бензол, *н*-бутиловый спирт, циклогексанон, этилацетат, нитроэтан, нитропропан и их смеси. В качестве К применяются различные виды крахмалов, простые эфиры крахмала, декстрины, полисахариды и смеси их с животным клеем. В качестве СВ применяют в-ва, образующие пористые, с высокоразвитой поверхностью пленки — метиловый эфир поливинилового спирта, полиакриламид, сополимеры метилвинилового эфира и малеинового ангидрида, окси-пропил-метил целлюлоза, соли с аминами сополимера поливинилацетата и малеинового ангидрида, поливинилпирролидон, сополимеры поливинилпирролидона с винилацетатом. Образование эмульсий облегчается применением различных диспергирующих в-в. П р и м е р. Состав (в ч.): поливинилметилового эфира 7,5, толуола 32,5, 50% водн. р-ра животного клея 75. Связующее растворяют в толуоле, низко-

вязкий животный клей в воде; полученный растворением клей нагревают до 65°, выдерживают при этой т-ре и смешивают с р-ром СВ при энергичном размешивании (для образования эмульсии). А. Закощиков

9П504. **Состав для мелования бумаги и способ его получения.** Meyer Edwin W., Circle Sidney J. Paper coating compositions and process. [The Glidden Co.]. Пат. США 2932589, 12.04.60.—В меловальный состав (МС) входит в качестве проклеивающего в-ва модифицированный белок (МБ), являющийся продуктом ацилирования изолированного соевого белка (α-протеина); МБ диспергируется щел. соединениями значительно легче и обладает в эмульгированном виде более низкой вязкостью, чем необработанный белок; кроме того, МБ может быть введен в МС в большем кол-ве без снижения его текучести, благодаря чему он успешно используется на меловальных станках; в МС вводят тонкоизмельченные минер. в-ва (каолин), а также пигменты (TiO_2 литопон, бланфикс); возможна добавка реагентов для снижения или предупреждения пенообразования, парафина для улучшения печати, красящих и смачивающих в-в и т. д. Для ацилирования соевого белка применяют ангидриды или хлорангидриды двуосновных карбоновых к-т (фталевой, малеиновой или янтарной). Пример. 100 вес. ч. остатка в виде хлопьев (X) после экстрагирования соевых бобов органич. р-рителем размешивают 1,5 часа с взвесью 2,5 вес. ч. извести в 1400 вес. ч. воды при ~27°. Полученную суспензию отфильтровывают, отделяя 1200 вес. ч. известкового р-ра. Оставшиеся X повторно обрабатывают р-ром 2 вес. ч. NaOH в 1150 вес. ч. воды 10 мин. при ~49°. X отфильтровывают, отделяя 950 вес. ч. р-ра NaOH, промывают, взбалтывая с 1200 вес. ч. воды при ~63°, и вновь фильтрованием отделяют от X промывную жидкость; из X дополнительно отжимают 100 вес. ч. жидкости. Всю промывную жидкость (1300 вес. ч.) соединяют с известковым р-ром и при помощи SO_2 доводят pH до 4,6. Выпавшему осадку дают осесть и декантацией отделяют 1950 вес. ч. жидкости от 550 вес. ч. коагулята. Влажный коагулят размешивают в 950 вес. ч. р-ра NaOH (см. выше) и к взвеси добавляют 3,4 вес. ч. извести и 4,8 вес. ч. кальцинированной соды. Смесь, содержащую ~33 вес. ч. белка, нагревают 6 час. при перемешивании при ~49° и осветляют центрифугированием. К горячему р-ру белка добавляют по каплям в течение 25 мин. р-р 4,125 вес. ч. фталевого ангидрида в 200 ч. по обьему ацетона, поддерживая pH смеси в пределах 9,5 добавлением по каплям 10%-ного водн. р-ра NaOH. Реакционную смесь перемешивают еще 35 мин. для завершения 7-часового гидролиза, подкисляют SO_2 до 4,2—4,4. После 16-часового отстаивания коагулят отделяют декантацией, отжимают, измельчают до 57—60° и выдерживают при этой т-ре 45 мин. замачивают 5 мин. в 200 *г* воды при ~24°, затем добавляют р-р, содержащий 1 *г* 28%-ного NH_4OH и 6 *г* Na_2CO_3. К дисперсии МБ добавляют 50 *г* воды и смесь нагревают до 57—60° и выдерживают при этой т-ре 45 мин. К 150 *г* осветленного р-ра добавляют суспензию 200 *г* каолина марки НТ в 212 *г* воды; размешивание продолжают до получения однородного МС. Испытание на выщипываемость бумаги, покрытой указанным МС, и контрольных образцов бумаги, покрытой МС, содержащим α-протеин или казеин, показало, что МБ превосходит α-протеин и не уступает казеину. А. Попов

9П505. **Покрытие для бумаги из пигмента и крахмала, содержащее полиметилолкарбамилполиазаалкановые смолы и получаемые изделия.** Ritson Daniel D., Jen Yun. Pigment starch paper coating composition containing polymethylol carbamyl polyazaalkane resins and article coated therewith. [American Gyanamid Co.]. Пат. США 2918438, 22.12.59.—В покрытии, прочном к истиранию во влажном состоянии, в качестве главной составной части применяют минер. пигмент, напр. $CaCO_3$, в меньшем кол-ве, в качестве связующего, крахмал и, в качестве дополнительного связующего, небольшое кол-во катионной, термоотверждающейся полиметилолкарбамилполиазаалкановой смолы; pH жидкого водн. препарата для покрытия 7—9,5. Примеры. (в ч.): смешивают 31,7 этилендихлорида, 53,1 3,3-имино-*бис*-пропиламина и 20,2 воды, т-ру медленно доводят до кипения; по окончании р-ции охлаждают до 35°, постепенно прибавляют 81,2 воды и 65,4 32%-ной HCl, регулируя охлаждением экзотермич. р-цию, т-ру доводят до 35°, прибавляют 104 KCNO и нагревают 30 мин. при 70°, прибавляют 112 воды и 197 37%-ного CH_2O и нагревают 90 мин. при 75°. Р-цию останавливают прибавлением 335 воды и охлаждением до 30°; получают водн. р-р смолы с щел. pH. В качестве пигмента применяют суспензию 503 ч. каолинита в 230 ч. воды, содержащей 1 ч. тетра-Na-пирофосфата и 0,5 ч. соды. Связующий р-р получают варкой хлорированного крахмала (89,9%-ного) 20 мин. при 88° при pH 8,5, смолу прибавляют в начале варки. Готовят 4 образца кроющего состава — контрольный, не содержащий смолы, и образцы (А), (Б) и (В), содержащие различные кол-ва смолы (указаны кол-во суспензии наполнителя в *г*, кол-во крахмала в *г*, кол-во воды в *мл*, кол-во 15%-ного р-ра смолы в *г*, общее содержание твердых в-в в %, кол-во крахмала по отношению к каолиниту в %, кол-во смолы по отношению к крахмалу в %, pH и вязкость): контрольный образец 734,5; 100,5; 240, —, 55,18; —, 7,6; 1440; образец А 734,5; 100; 5; 218,6; 30; 55; 18; 5; 8,0; 5000; образец Б 734,5; 100,5; 207,3; 45; 55; 18; 7,5; 8,1; 5700; образец В 734,5; 100,5; 196; 60; 55; 18; 10; 8,1; 6040. Указанными образцами связующего покрывают листы бумаги, высушивают, пропускают через каландр и определяют качество покрытия. Для испытания на прочность к истиранию под покрытый лист подкладывают черную бумагу, по краю листа трижды проводят мокрым большим пальцем, сильно и равномерно надавливая и стремясь перенести слой покрытия на черную бумагу. Значение О показывает отсутствие прочности слоя, значение 10 — полную устойчивость к истиранию. Приведены результаты испытания [указаны лоск (по Ингерсону), выщип (по Денисону), прочность на истирание после высушивания 1 мин. при 93°; после высушивания на воздухе первоначальная, через 3 дня, через 7 дней и через 14 дней]: контрольный образец 30; 6,5; 0,0,0,0,0; образец А 38; 8; 8; 4; 6; 6; 7; образец Б 38; 8; 10; 4; 9; 10; 10; образец В 40; 5; 8,5; 10; 4; 10; 10; 10. Аналогич. результаты в отношении прочности к истиранию дает покрытие патентуемыми составами бумажного картона. Ю. Вендельштейн

9П506. **Усовершенствование в производстве карбоновой и ротаторной бумаг для спиртовых множительных аппаратов.** Francis Frederick George, Phillpotts George Cordery. Improvements in or relating to duplicating systems. [Caribonum Ltd]. Англ. пат. 835930, 25.05.60.—В состав покрытия для бесцветной карбоновой бумаги (Б) вводят, кроме обычных восков, жиров и масел, производное лейкаурамина (I), напр. фенил-1, *п*-ксилил-1, α-нафтил-1, анилидо-I или их смеси; такой состав наносят на тряпичную Б весом 25—50 *г/м²* из расчета 25—30 *г/м²*. При письме или печатании на машинке при использовании такой карбоновой Б на оригинале (мелованная Б с высоким глянцем) получается едва заметное зеркальное изображение текста. В состав покрытия для ротаторной Б наряду с декстрином, пектином, бланфиксом, стеариновой, олеиновой или другой жирной к-той вводят закрепитель, напр. фосфорновольфрамовую, фосфорномолибденовую, фосфорнокремневую к-ту, их щел. соли или их смесь; этот состав наносят на слабо каландрированную банковскую Б. Для получения копии ротаторную Б без какого-либо ее увлажнения приводят в контакт с оригиналом, причем на ротаторной Б получается слабое позитивное изображение, усиливающееся через некоторое время или при нагревании лю-

бым способом (обогреваемыми пластинами, облучением ИК-лучами, горячим воздухом или пропусканием через вальцы, один из которых нагрет до 80—150°; хорошие копии получают за 1—2 сек. при 150°). Пример. Состав для карбоновой Б (вес. ч.): фенил-I 180, карнаубский воск 16, ланолин 54, говяжий жир 54; в горячий расплав воска, ланолина и жира при 95° добавляют фенил-I и хорошо размешивают, смесь обрабатывают на вальцовой мельнице при 95°, после чего наносят на тонкую тряпичную Б из расчета 30 *г/м²*. Состав для ротаторной Б: готовят р-р, содержащий (в *кг*): декстрин 1,5, пектин 0,2, 10%-ный водн. р-р Fixanol «С» (торговое название) 2,4, вода 8,5; растворяют 0,4 *кг* фосфорномолибденовой к-ты в 4,3 *кг* октадецилового спирта, после чего размешивают 10,4 *кг* бланфикса; полученную суспензию при энергичном размешивании при 90° выливают в приготовленный ранее р-р; состав наносят на Б из расчета 15 *г/м²*. А. Попов

9П507. **Способ и аппарат для непрерывной промывки сваренной целлюлозы.** Kaether Willy, Mushack Franz. Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Waschen von aufgeschlossenen Zellstoffasern. [Braunschweigische Maschinenbauanstalt. A.-G.]. Пат. ФРГ 1031625, 19.05.60.—Сваренную целлюлозу от варочного щелока промывают в вертикальном непрерывнодействующем аппарате (А) цилиндрич. формы, работающем с применением противотока. Волокнистую массу, содержащую щелок, подают в нижнюю часть промывного А, откуда она при помощи медленно вращающегося 0,5—6 об/мин шнека, находясь в постоянном движении, постепенно поднимается в верхнюю часть А, куда подается свежая вода. При движении вверх масса встречает отражатели, которые могут иметь разное устройство (быть неподвижными, вращающимися и т. д.); они разрыхляют промываемую массу и улучшают промывку. В верхней части А, башне, промытое волокно выходит из А. Избыток промывной воды вместе со щелоком отводят в нижнюю часть А. Число оборотов шнека может регулироваться извне. Приведена схема аппарата. А. Закощиков

9П508. **Очистка волокнистой массы.** Freeman Horace, Boadway John D. Cleaning of paper pulp suspensions. [Nichols Engineering and Research Corp.]. Пат. США 2927693, 8.03.60.—Аппарат (А) для очистки волокнистой массы (ВМ) состоит из верхней части, средней цилиндрич. и нижней конич.; в верхнюю часть через суживающийся, тангенциально расположенный патрубок вводят под большим напором ВМ; за счет большой скорости ВМ внутри А возникает вихревая воронка, причем поток ВМ перемещается книзу, а крупные и тяжелые загрязнения ВМ отбрасываются центробежной силой к самой стенке А и, пройдя нижнюю конич. часть, собираются в кольцевой камере и отводятся через тангенциальный патрубок из А. Для облегчения отделения загрязнений за счет дополнительного разбавления ВМ можно предусматривать устройство в нижней части А суживающегося патрубка для подачи свежей или оборотной воды. Вихревой поток ВМ, дойдя до конусообразного днища нижней части А, отражается от него и, сохраняя вихревое движение по спирали, вновь поднимается в верхнюю часть А и выводится из А через расширяющийся патрубок. Выбор конструкции конусообразного днища исключает возможность увеличения восходящим потоком ВМ уже отделенных загрязнений. Размер типового А: диам. ~255 *мм*, высота ~1275 *мм*. ВМ поступает в А под давл. 2,9 *ати*, очищенная ВМ выходит из А под давл. ~0,1 *ати* и отходы под давл. 0,2 *ати*. Коэф. очистки (отношение числа загрязняющих частиц в поступающей ВМ к числу этих же частиц в очищенной ВМ) составляет 5—10, кол-во отходов 1—4%. Приложены описание и чертежи А и две схемы установок, использующих такие А. См. также РЖХим, 1959, № 17, 63097. А. Попов

9П509. **Усовершенствование процесса нитрации целлюлозы.** Brissaud Louis, Grison Emmanuel, Nancy Roger, Naud Jean. Perfectionnements à la nitration de la cellulose. [Etat Français représenté par M. le Secrétaire d'État à la Défense nationale et aux Forces armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1200063, 17.12.59.—Установка для нитрации состоит из закрытой ванны, изготовленной из листового алюминия. Ванна на одну треть по высоте заполняется азотной к-той, над уровнем которой проходит транспортер. К-та нагревается до +40 — +60° глухим паром, при помощи электричества или как-либо иначе. Целлюлозу на бесконечном полотне транспортера нитруют в парах азотной к-ты. Перед входом в кислотную ванну целлюлоза подсушивается при помощи ИК-лучей до содержания влаги ⩽2%. При выходе из аппарата лента транспортера с целлюлозой попадает в вакум-камеру для удаления паров азотной к-ты. Нитрованная целлюлоза падает в перфорированный ящик, где она и промывается водой. Лента транспортера на выходе из всасывающей камеры высушивается. Содержание азота в нитроцеллюлозе может изменяться и обычно равно 12,0%. Предусматривается регенерация азотной кислоты. Д. Беляй

См. также: Целлюлоза, ее производные, свойства: прочность вискозного волокна от свойств целлюлозы 9П356; стабилизация триацетилцеллюлозы 9П377; выделение гемицеллюлоз из отработанных щелоков 9П400; разрушение джутовых волокон при хранении 9П514; нитрование льна и джута 9П515; α-целлюлоза хлопка 9П521; цианэтилирование целлюлозы 9П606; рентгеновские лучи при исследовании целлюлозы 9Р4; действие *м*-бензопурпурина на коллоидную природу метилцеллюлозы 9Р20; сшивание макромолекул целлюлозы 9Р34; взаимодействие целлюлозы с медно-аммиачным основанием 9Р96; фотохим. превращения этилцеллюлозы 9Р97; галактоглюкоманнан древесной сосновой целлюлозы 9Р99; непредельные соединения целлюлозы по р-ции Чугаева 9Р100. Коррозия варочных котлов сульфитцеллюлозного произ-ва 9И185. Вода для бум. произ-ва 9И274. Сточные воды целлюлозно-бумажного произ-ва 9И297, 9И298

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *А. Р. Болденко, К. М. Маркузе, А. И. Матецкий, Е. С. Шатрова*

9П510. **Развитие текстильной промышленности Демократической республики Вьетнам.** Шиканова И. А. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 11, 72—76

9П511. **Химические волокна и их обработка в текстильной промышленности.** Bayer Zdenek. Chemická vlákna a jejich zpracování v textilním průmyslu. «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 9, 352—353 (чешск.).—Обзор. Кратко описаны новые виды синтетич. и искусств. волокон: полинозные волокна (вискозные), силон, полипропиленовые волокна. Дано обобщение результатов конференций об искусств. волокнах, прошедших в мае 1960 г. в г. Липтовский Микулаш (Чехословакия). Ф. Нарин

9П512. **Облагораживание изделий из полиэфирных волокон и содержащих их смесей в хлопчатобумажной промышленности.** Janoušek Jaroslav. Zušlechťování polyesterových vláken a jejich směsí v bavlnářském průmyslu. «Nová technol. zušlecht. a příslušné stroje a přístroje. № 6». Dvůr Králové nad Labem, s. a., 27—4 (чешск.).—Рассмотрены **способы применения полиэфирных волокон** (ПВ) в различных отраслях текстильной пром-сти (шерстяной, хлопчатобумажной, шелковой), вопросы технологии отделки ПВ в зави-

мости от их применения. Подробно рассмотрены процессы промывки, беления (в том числе оптического), крашения, фиксации, прессования тканей, крашение пряжи и тканей при т-ре $\geqslant 100°$ и печатание тканей из ПВ и смесей, содержащих эти волокна.

Ф. Нарина

9П513. **Применение смесей полиамидных и вискозных волокон в трикотажном производстве.** Natkański Karol. Zastosowanie mieszanek włókien poliamidowych i wiskozowych w dziewiarstwie. «Przegl. włókienn.», 1960, 14, № 4, Biul. Inst. włókienn., 12, № 2, 10 (польск.)

9П514. **Характер разрушения целлюлозы джута и джутовых волокон при хранении.** Chatterjee H., Mazumdar A. K. Degradation of jute cellulose and fibre in storage. «Jute Bull.», 1960, 23, № 4, 87—89 (англ.).—См. РЖХим, 1961, 5П527.

9П515. **Прямое нитрование льна и джута.** Lewin Menachem, Epstein Joseph A. The direct nitration of flax and jute. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 7, 520—523 (англ.).—Три образца израильского льна-моченца и льна-стланца (4-летнего хранения) и один образец пакистанского джута нитровались при 3° смесью 64% HNO_3, 26% H_3PO_4 и 10% P_2O_5 в течение различных отрезков времени, от 0,5 до 72 час. Полученные нитраты промывали последовательно 50%-ной CH_3COOH (при —16°), холодной водой, разб. CH_3OH, большим кол-вом дестил. воды, экстрагировали метанолом, сушили в вакууме и взвешивали (фракция А). Экстракцией ацетоном получены фракции А-1, А-2 (нерастворимая в ацетоне) и А-3 (растворимая в ацетоне и в воде). У образцов льна содержание азота составляло 13,4—13,5%, степень полимеризации (СП) 3950—3650, содержание α-целлюлозы 68—75%; длительность нитрования мало отразилась на результатах. Результаты для джута существенно отличны: содержание N 12,2—13,5, СП резко снижается между 24 и 72 час. (от 4200 до 1800); содержание α-целлюлозы от 23,8 до 60%. А и А-2 уменьшаются с увеличением длительности нитрации. Авторы считают, что опыты подтверждают наличие межуглеводных связей в джуте и их отсутствие в льне.

Л. Беленький

9П516. **Исследование волокон кроличьей шерсти. XXXI. Коэффициент трения между волокнами.** Okajima Saburo, Ikeda Sakio, Dote Tokutaro, Inoue Kimio. «Сэньи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 6, 451—457 (японск.; рез. англ.).—Сравнение фрикционных свойств волокна ангорского кролика в сухом состоянии и в воде показало, что трение между волокнами подобно трению между волокном и металлом, причем разброс данных больше, чем в случае трения волокна и металла; исследовано влияние различных условий, напр. изменения нагрузки на фрикционные свойства волокон. Сообщение XXX см. РЖХим, 1961, 3П496.

Х. Виллемсон

9П517. **Исследование условий фиксирования шерстяных тканей. Сообщение 2.** Lejeune J. Recherche des conditions de fixage des tissus de laine. «Rev. textilis», 1960, 16, № 7—8, 25—26, 29, 31—32, 77 (франц.).—Продолжение описания исследования оптимальных условий фиксирования животных волокон; приведены результаты фиксирования волокон, подвергавшихся вытягиванию, влияния значений pH на степень фиксации вытянутых волокон и на уменьшение работы растяжения волокна. Сообщение 1 см. РЖХим, 1961, 6П586.

И. Козлов

9П518. **Проникновение муравьиной кислоты в кетгут из найлона.** Хаяма С. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 10, 1775—1778, A98 (японск.; рез. англ.).—Проведены микроскопич. исследования набухания найлонового кетгута (К) после погружения в р-р HCOOH. Обработка К конц. водн. р-ром HCOOH (р-р А; 79,8%-ный р-р HCOOH) привела к поверхностному кольцеобразному набуханию. Поверхностный набухший слой не полностью удалялся при промывке метанолом и на поверхности К оставалась тонкая ненабухшая пленка. Р-р В, содержащий 71,8% HCOOH, 9,9% C_2H_5OH и 18,3% воды, более медленно проникал в К и вызывал неравномерное набухание, поэтому поверхностный слой удалялся неравномерно. Смешанный р-р, содержащий р-р А, метанол и водн. р-р HCOOH, вызывал заметное набухание К, но уменьшение веса при промывке метанолом было незначительным. К легко разделялся на фибриллы при давлении. Было принято, что межфибриллярное проникание р-ра предшествует внутрифибриллярному набуханию.

Из резюме

9П519. **Закатываемость ворса на ткани из синтетических волокон.** Simionescu T. Considerații asupra fenomenului pilling. «Ind. text.» (RPR), 1960, 11, № 8—9, 315—318 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Рассмотрены причины закатываемости ворса на тканях и указаны меры для уменьшения этого явления.

Из резюме автора

9П520. **Причины снижения качества растительного волокна.** Хетагурова Ф. В. «Сб. научн. работ Ленингр. ин-т сов. торговли», 1959, вып. 15, 9—16.—Процесс повреждения растительного волокна (РВ) осуществляется различными микроорганизмами, разрушающими его составные элементы — протоплазму канала, пектиновые прослойки и целлюлозные стенки волокна. Качество изделий из РВ в большой степени зависит от степени нарушения микроорганизмами целостности структуры РВ в сырье. Существующую методику определения качества РВ необходимо дополнить определением степени повреждения его микроорганизмами. Особенно важно это при определении качества сырья, поступающего в переработку. Поставщики сырья обязаны принимать все меры к сохранению РВ от повреждения микроорганизмами и считать основным показателем качества РВ целостность его естественной структуры.

Из резюме автора

9П521. **К изучению альфа-целлюлозы хлопка.** Meybeck J., Thomas M., Mlle. Contribution à l'étude de l'α-cellulose de coton. «Bull. Soc. industr. Mulhouse», 1959, № 3, 128—135. Discuss., 135—136 (франц.).—Изучена термич. деструкция α-целлюлозы (Ц) хлопка и вискозного волокна в процессе нагревания образцов (в присутствии воздуха и в пустоте) в запаянных трубках при т-ре 120° и содержании влаги в кол-ве от 0 до 50% к весу безводн. Ц. Контролировалось изменение медного числа, степени полимеризации (СП) и содержания COOH-групп. Для оценки кол-ва образующихся продуктов гидролиза (Г): глюкозы и пентозы, использовался метод хроматографии. Кинетика Г образцов Ц в запаянных вакуумированных трубках при 120° в присутствии 0,002 н. HCl сопоставлялась с кинетикой Г таких же образцов в 0,38 н. HCl при 62°. В обоих случаях отмечен очень быстрый Г α-Ц хлопка в начале процесса и замедленный Г после падения СП до 230—240. На основании эксперим. результатов авторы полагают, что в первой фазе процесса, затрагивающей аморфную часть Ц, происходит быстрое воздействие к-ты на небольшое кол-во более слабых пентоза-глюкозных связей, после чего процесс Г идет более медленно, распространяясь на бетаглюкозидные связи. Библ. 16 назв.

Д. Кантер

9П522. **Влияние относительной влажности и температуры воздуха на число микронера.** Lünenschloss J., Iyer B. V. Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur auf den Micronairewert. «Text.-Prax.», 1960, 15, № 6, 565—568, (6) (нем.; рез. англ., исп., франц.).—Изучена необходимость применения кондиционированного воздуха при испытании хлопка на микронере. Кондиционирование воздуха в помещении, в котором осуществляются выдержка и взвешивание образцов, имеет существенное влияние

на достигаемые результаты и поэтому является необходимым. В то же время установлено, что т-ра и влажность воздуха, непосредственно используемого в аппарате для определения «числа микронера», не оказывают заметного влияния на результаты испытаний. Поэтому не имеет значения, подается ли сжатый воздух от компрессора, установленного в кондиционируемом помещении, или поступает из общей пневматич. линии, питаемой имеющейся на предприятии компрессорной установкой. В. Алипов

9П523. **Исследование и определение примеси искусственных целлюлозных волокон к хлопку в гигроскопической вате.** Brunello Giovanni. La ricerca e il dosaggio delle fibbre cellulosiche artificiali nel cotone idrofilo. «Boll. chim. farmac.», 1960, **99**, № 7, 460—463 (итал.; рез. англ.).—Примеси вискозного, медноаммиачного и ацетатного волокна в вате обнаруживаются микроскопически. При обработке ваты ацетоном и выливании экстракта в воду образование белого осадка свидетельствует о наличии ацетатного волокна. При обработке пробы ваты реактивом ИГ (2 *г* прямого голубого FF, 1 *г* родамина В, 0,2 *г* бисмарк коричневого и 3 *мл* едкого натра 38 Бé в 1 *л* дистил. воды) хлопок окрашивается в светло-серый цвет, медноаммиачное волокно — в зеленовато-синий, вискозное — в светло-фиолетовый, ацетатное — в желтовато-оранжевый. Для колич. определения хлопка предложен простой и достаточно быстрый колич. способ, основанный на обработке ваты 20%-ным р-ром безводн. хлористого цинка в 85%-ной муравьиной к-те. Точную навеску ваты, около 0,2 *г*, погружают в 50 *мл* реактива, нагретого до 55° в колбе емк. 100 *мл* с притертой пробкой и выдерживают на водяной бане в течение 2 час., время от времени помешивая. Затем фильтруют, осадок промывают дистил. водой, спиртом и эфиром, сушат. Потеря в весе соответствует содержанию искусств. волокон, разрушаемых при указанной обработке. Библ. 10 назв. Л. Голомб

9П524. **Использование метода определения растворимости шерсти в мочевино-пиросульфитных растворах и в щелочах для определения повреждения шерсти.** Beníšek Ladislav. Použití rozpustnosti vlny v močovině pyrosiřičitanu a louhu k sledování poškození vlny. «Textil» (ČSR), 1960, **15**, № 8, 304—306 (чешск.).—Шерсть искусственно повреждалась различными способами, затем исследовалась степень этого повреждения по изменению ее растворимости. Изучены условия, влияющие на растворимость шерсти в мочевино-пиросульфитных р-рах: pH, применяемые конц-ии пиросульфита, бисульфита натрия и мочевины, т-ра р-ра, способ сушки шерсти, физ. свойства шерсти. Дана характеристика повреждения шерсти щелочами и длительным кипячением в воде. Ф. Н.

9П525. **Добавление к статье: «Изучение влияния замасливающих веществ на молекулы шерсти».** Kehren M., Otten H. Nachtrag zum Artikel: Studien über die Einwirkung von Schmälzmitteln auf das Wollmolekül. «Z. ges. Textilind.», 1960, **62**, № 12, 477—480 (нем.).—Рассмотрены методы определения растворимости шерсти в щелочах, к-тах, мочевино-бисульфитном р-ре и анализа шерсти на содержание цистина и триптофана. Библ. 9 назв. См. РЖХим, 1960, № 24, 99105. Ф. Нарина

9П526. **Последние достижения в области химии шерсти.** Miro Plans Pedro. Ultimos adelantos de la química de la lana. «Ingenieria text.», 1960, **27**, № 145, 307, 309, 311—312, 314—315, 317—319, 321, 323 (исп.).—Освещены последние достижения в области изучения морфологич. и хим. строения шерсти, влияния хим. реагентов на свойства шерстяного волокна (ШВ), контроля его качества и в области технологич. процессов промывки, крашения, карбонизации и фиксации изделий из шерсти. Открытие хроматографич. способа анализа белков на бумаге расширило познания в области строения ШВ. Микроскопич. исследования поперечных срезов ШВ позволили обнаружить наличие двух ранее не замеченных элементов коркового слоя — орто- и пара-кортекса. Пара-кортекс более богат цистином и двухосновными к-тами, что определяет его ацидофильный характер. Некоторые авторы считают аминокислотный состав орто- и пара-кортекса одинаковым, приписывая различие их физич. и хим. свойств неодинаковому расположению дисульфидных групп. Обсуждены вопросы расположения поперечных цистиновых связей, теории Паулинга и Астбери о спиралевидном строении полипептидных цепей, приведены модели. Возможности контроля качества ШВ значительно расширились: теперь используют хроматографию на бумаге и в колонках, заполненных порошком найлона, электрофорез, ионно-обменную хроматографию. В производственных условиях определяют растворимость шерсти в к-тах, pH водн. вытяжки, содержание цистина и цистеина, растворимость в мочевино-бисульфитном р-ре, содержание лантионина, триптофана и цистеиновой к-ты. При мойке шерсти на спец. оборудовании уайт-спиритом по непрерывному способу (схема приводится) потери веса составляют только 5,5%, т. е. на 2,5% меньше, чем по обычному способу. При этом ШВ не свойлачивается и меньше повреждается при кардочесании. В крашении стали применяться непрерывные методы, методы крашения при низкой т-ре, активные красители. При карбонизации стали применяться поверхностноактивные в-ва неионогенного типа, способствующие сохранению прочности волокна. Для малоусадочной отделки и получения устойчивых складок (плиссе) применяют способ SI—RO—SET. Части одежды, подлежащие плиссированию, опрыскивают р-ром тиогликолята аммония и смачивателя и подвергают действию пара в течение 30 сек.; такая обработка не влияет на прочность ткани и окрасок. Библ. 31 назв. Л. Голомб

9П527. **Извитость пряжи и свойства ткани.** Srinagabhushana. Yarn crimp and fabric properties. «Altech», 1959—1960, 9, 49—58 (англ.).—Извитость пряжи характеризуется отношением разности длины распрямленной и извитой нити к длине образца ткани, из которого она извлечена. Обсуждается влияние извитости нитей на прочность ткани к разрыву при продавливании, раздирании, растяжении, истирании, на теплопроводность и усадку при набухании. Библ. 7 назв. В. Штуцер

9П528. **Ткани, содержащие полиэфирные волокна.** Pohl František. Tkaní látek s obsahem PE vláken. «Inform. přehl. VÚV», 1959, břez.-červen, 49—52 (чешск.).—Приведены практич. данные по обработке тканей, содержащих полиэфирные волокна, и их техннич. характеристика. Внедрение этих тканей в пром-сть не представляет особых затруднений и не требует существенных изменений принятых технологич. процессов. Производительность труда по сравнению с переработкой тканей из чистой шерсти увеличивается. Ф. Н.

9П529. **Характеристика текстильной промышленности Японии, данная в предварительном сообщении Оперативного Управления по анализу структуры производства. Конкуренция японских вискозных и штапельных тканей на мировых рынках.**— «Касэн гэппо, Japan Chem. Fibres Monthly», 1960, **13**, № 8, 9—11 (японск.)

9П530. **Удаление графита из тюля и кружев на основе полиамидов.** Hove H. vom. Entfernen von Graphit aus Tüll und Spitzen aus Polyamiden. «Melliand Textilber.», 1960, **41**, № 10, 1266 (нем.).—Описан новый метод удаления графитового порошка при производстве кружев из полиамидных волокон. Метод основан на применении в-в, обладающих большим электростатич. сродством к графиту, чем полиамиды. К таким соединениям относятся водн. щел. р-ры протеинов, напр. казеина. Подробно изложен способ приготовления ва-

ны для отмывки кружев от графита, содержащей 4,5 *кг* казеина, 0,2 *кг* гидросульфита натрия, 0,2 *кг* кальцинированной соды и 0,1 *кг* фосфата натрия на 60 *л* воды, содержащей 0,5 *кг* конц. NH_4OH. Т. Шейн

9П531. **Непрерывный процесс промывки суконных и камвольных тканей и его экономическая эффективность.** Салихов С. Б. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти», 1960, № 5, 11—19.—На Купавинской тонкосуконной ф-ке освоен и успешно эксплуатируется проходной аппарат непрерывного действия для промывки суконных и камвольных тканей в расправку. Аппарат состоит из заправочного и выборочного устройств и 8 последовательно расположенных ванн. Промытая ткань укладывается самокладом в тележку или накатывается на ролик. Аппарат пригоден также для нейтр-ции суконных тканей. Дается сравнение аппарата с промывной машиной ПЖ-220-Ш по производительности и экономич. эффективности. Опыт работы на проходном аппарате показал, что обработка не вызывает повреждения волокна, сокращается производственный цикл, уменьшается незавершенное произ-во и облегчаются условия труда. Приведен расчет экономич. эффективности аппарата.
Д. Горин

9П532. **Предупреждение образования заломов в трикотаже и тканях из полиамидного шелка.** Пиллер Б. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 10, 80—81.—Рассматриваются причины образования заломов в процессах отделки тканей и трикотажа. Образованию заломов могут способствовать переплетение ткани, хранение изделий во влажном состоянии, транспортировка. Приведены практич. мероприятия по устранению и предупреждению образования заломов. Д. Горин

9П533. **Бактериальные амилолитические препараты в качестве заменителей солодовых экстрактов, применяемых в текстильной промышленности.** Bendová Olga. Bakteriální amylolytické preparáty jako náhrada textilních sladových výtažků. «Kvasny průmysl», 1960, 6, № 3, 53—55 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—В целях замены высококачественного солода, применяемого в текстильной пром-сти для расшлихтовки суровья перед его дальнейшей обработкой, Пражский исследовательский институт пивоваренной и солодовой пром-сти провел работы по изысканию соответствующих заменителей. Для этого был изолирован на субстрате пшеничных отрубей бактериальный штамм *Bac. subtilis*, отличающийся сравнительно с плесневыми культурами более высокой продуктивностью амилаз. Методика дальнейшей культивации штамма описана. Стационарная культивация амилолитического препарата заканчивалась на пивной дробине при pH 5,1—7,5 в течение 48 час. при 30°. Наилучшие результаты по активности получались при высоте слоя дробины в 5—6 *см*. Результаты опытов при различных условиях работы и качество получаемых препаратов приведены в таблицах. По окончании процесса ферментативная жидкость сгущалась под вакуумом, в нее прибавлялось в-во, повышающее температурную стойкость, после чего смесь высушивалась и тонко размалывалась. Полузаводская проверка препарата показала, что он при расшлихтовке целиком заменяет солод, а по активности превышает аналогичные заграничные препараты. Внедрение в текстильной пром-сти этого нового амилолитического препарата экономит в год свыше 300 *т* высококачественного солода. Н. Баканов

9П534. **Подцветочные красители для полиамидного волокна.** Bayer Zdenek. Signovacie farbivá na polyamidy. «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 7, 266—267 (чешск.).—В качестве легко смываемых красителей, применяемых для подкраски нитей из полиамидных волокон в крутильном и ткацком производстве, используют дисперсии пигментных красителей, а также непрочные виды кислотных красителей. В р-ры последних вводят текстильные вспомогательные в-ва, понижающие сродство кислотных красителей к волокну. В качестве таких вспомогательных в-в пригодны продукты оксиэтилирования жирных спиртов, аминов и амидов карбоновых к-т, а также производные поливинилпирролидона. Напр., состав подцветочной ванны: 0,5 *г/л* красителя (напр., этоцидового желтого G), 7 *г/л* словагена SMK, 0,5 *г/л* кальцинированной соды; т-ра обработки $\leqslant 30°$. Для промывки ткани применяют р-р 1 *г/л* мыла или дуопона 30, 0,5 *г/л* кальцинированной соды; обрабатывают при 80° в течение 30 мин.
Ф. Нарина

9П535. **Влияние добавок жиров на реологические свойства шлихтовальных ванн.** Lambrinou Ingeborg. Einfluß von Fettzusätzen auf das rheologische Verhalten von Schlichteflotten. «Forschungsber. Landes Nordrhein — Westfalen», 1960, № 885, 57 S., ill. (нем.)

9П536. **Беление текстильных изделий, содержащих 100% полиамидных волокон, а также их смесей с хлопком.** Roman V. Albirea produselor textile poliamidice 100% şi în amestec cu bumbac. «Ind. text.» (RPR), 1960, 11, № 8—9, 351—355 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Описаны технологич. процессы промывки и беления полиамидных тканей и трикотажных изделий и приведены некоторые практич. рецепты. Даны технологич. условия беления изделий из смеси полиамидных волокон с хлопком и указаны мероприятия для предохранения от пожелтения и повреждения тканей.
Из резюме автора

9П537. **Новый способ гипохлоритно-перекисного беления льняных тканей.** Болобонов А. М., Барашкова Е. А., Сливкова А. А. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 10, 58—59.—На Яковлевском льнокомбинате внедрено беление тканей без промежуточных промывок. Ткань, предварительно расшлихтованная и отваренная, обрабатывается NaOCl и без промывки направляется на перекисную обработку. После обработки NaOCl ткань отжимается. При этом содержание активного хлора не должно превышать 0,1% от веса сухой ткани. Беление ткани, начавшееся при гипохлоритной обработке, продолжается при взаимодействии гипохлорита натрия и перекиси водорода. При этом способе обработки продолжительность процесса сокращается на 4 часа, уменьшается расход хим. материалов, воды и электроэнергии. Ткань приобретает высокую и устойчивую белизну. Увеличивается удельная вязкость 0,1%-ного медно-аммиачного р-ра целлюлозы.
Д. Горин

9П538. **Стабилизатор в отбелке перекисью водорода.** Cates David M., Cranor Winnifred H. The stabilizer in hydrogen peroxide bleaching. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 11, 848—855 (англ.).—Изучали кинетику разложения H_2O_2 при pH 10,5 в присутствии смеси Na_2HPO_4 и $CaCl_2$ как стабилизатора с тканью и без нее. Скорость разложения H_2O_2 варьировали изменением т-ры. Определяли процент отражения (ПО) и вязкость образцов отбеленной ткани. Кол-во разложившейся H_2O_2 является функцией ПО и падения вязкости. Скорость р-ции разложения следует ур-нию первого порядка $\lg$ (% разложившейся H_2O_2) $= (-kt/2{,}303) + a$, где k — константа скорости, t — время, a — постоянная. Определив k при двух т-рах, рассчитывали фактор частоты (A) и энергию активации по ур-нию Аррениуса. k отваренной ткани $> k$ отбеленной ткани $> k$ без ткани. Скорость разложения (СР) H_2O_2 в стабилизованной ванне составляла $^1/_4$—$^1/_2$ от СР в нестабилизованной ванне. СР оказывает незначительное влияние на ПО и прочность ткани. СР стабилизованного р-ра H_2O_2 уменьшалась, если отваренная ткань была предварительно деминерализована. Деминерализованная ткань отбеливалась лучше, чем только отваренная, но разрушалась в большей степени.
А. Болденко

9П539. **Подготовка и беление. 8. Важнейшие белящие материалы и методы беления. 9. Непрерывные ме-**

тоды. 10. Новые способы. Campbell Kenneth S. Preparation and bleaching. 8. The principal bleaching materials and methods. 9. The continuous systems. 10. The newer formulations. «Text. World», 1960, **110**, № 1, 95—97; № 2, 89; № 3, 85, 87 (англ.).—Разработан ряд усовершенствованных ускоренных способов беления, основанных на последовательном применении р-ров $NaClO$ и H_2O_2, которые обеспечивают значительное сокращение расхода дорогостоящей H_2O_2. Достигнута также возможность сокращения длительности обработки и при применении только H_2O_2. Наблюдается тенденция к расширению использования для беления $NaClO_2$ как реагента, в наименьшей степени повреждающего целлюлозу, а также смесей $NaClO$ и $NaClO_2$ (в соотношениях 1,5—3 : 1, при значениях pH 8,8—9,1). Применявшийся в течение 20 лет двухступенчатый процесс непрерывного перекисного беления (обработка в 3—4%-ном р-ре $NaOH$ с последующим белением) в результате улучшения рецептуры теперь удалось свести к одноступенчатому (обработка в р-ре, содержащем H_2O_2, Na_2SiO_3, $NaOH$, $Na_2B_4O_7$, с последующим запариванием в шахтном компенсаторе). Этот метод требует повышенного расхода химикатов, но дает экономию на зарплате и капиталовложениях. Беленая ткань отличается большей гигроскопичностью и мягкостью, сравнительно с получаемой по прежним методам, но имеет несколько более низкие (хотя и удовлетворительные) показатели вязкости р-ра целлюлозы. Отмечается появление новых способов беления, в частности перекисного с применением тетранатрийпирофосфата или фосфата Ca в качестве стабилизаторов, комбинированных гипохлоритно-перекисного и гипохлоритно-хлоритного способов. Указаны методы контроля качества отбелки. Сообщение 7 см. РЖХим, 5П539.

В. Штуцер

9П540. Экономичность непрерывного способа беления. Parekh K. B. Economy of continuous bleach. «Indian Text. J.», 1960, **70**, № 836, 434—436 (англ.).—Сопоставление себестоимости классич. (котлового щелочно-гипохлоритного) способа беления (СБ) ткани и непрерывного перекисно-запарного СБ показывает, что первый обходится на 35% дешевле второго. В состав себестоимости включены следующие показатели: процентные отчисления на капитал, вложенный в оборудование, стоимость воды, пара, электроэнергии, химикатов и рабочей силы, амортизационные отчисления. Преимущества непрерывного СБ заключаются в повышенной скорости процесса, его универсальности, меньшем повреждении ткани и лучших условиях труда.

Ц. Росинская

9П541. Из практики замасливания шерсти олеинами. Rosenbaum Ernst A. Aus der Praxis des Schmälzens mit Olein. «Z. ges. Textilind.», 1960, **62**, № 14, 558—559 (нем.).—Общие указания по применению олеиновых замасливателей в шерстяной пром-сти и предъявляемым к ним технич. требованиям. Удаление замасливателей с волокна рекомендуется вести горячим содовым р-ром, а не при помощи синтетич. моющих веществ.

Ц. Росинская

9П542. Цилиндрическая сушилка для тканей шириной до 6 *м*. Hielle Peter. Trommeltrockner für Arbeitsbreiten von 6 Meter. «Österr. Text.-Z.», 1960, **14**, № 7, 136 (нем.).—Фирма Fleissner предложила 2 варианта цилиндрич. сушилок для широких (напр., ковровых) тканей: 1) Сушилка с сопловым отсосом. Перфорированные цилиндры диам. 1880 *мм* устанавливаются в один ряд, а с торцевых их сторон размещаются вентиляторы, работающие по сдвоенному принципу. Кол-во циркулирующего воздуха при этом возрастает в 2 раза. 2) Установка с прямой обдувкой цилиндров воздухом при коротком пути его циркуляции. Вентиляторы устанавливаются по два над и под сушильным барабаном. При таком устройстве воздух распределяется очень равномерно по всей ширине машины. Эта установка может быть использована и для термообработки тканей из синтетич. волокон. Ц. Росинская

9П543. Стабилизация паром и горячим воздухом найлона 6. VI. Влияние стабилизации горячим воздухом и паром на адсорбционные свойства найлона 6. Koshimo Akio, Tagawa Takashi, Tsuruta Motohiro. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, **17**, № 183, 417—422 (японск.; рез. англ.).—Измеряли поглощение воды найлоном 6 (I), стабилизованным горячим воздухом в пределах относительной влажности 0—80%, путем применения кварцевых весов, кол-во воды, поглощенное первым слоем (v_m), рассчитывалось по ур-нию BET. Величина v_m была наибольшая у необработанного волокна, средняя у волокна, стабилизованного паром, и наименьшая — при стабилизации сухим воздухом. Внутренняя поверхность I, рассчитанная исходя из v_m, была 5×10^5 *см²/г*. Предполагают, что величина, полученная делением v_m на аморфную фракцию стабилизованного горячим воздухом волокна, представляет собой уд. объем аморфной части и определяет кол-во межмолекулярных связей. Тот факт, что полученные величины малы по значению, показывает, что аморфная часть волокна, обработанная горячим воздухом, содержит больше межмолекулярных связей и имеет более тонкую структуру, чем не обработанный и обработанный паром I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5П543.

Из резюме авторов

9П544. Активные красители и целлюлозные волокна. Sumner H. H. Reactive dyes and cellulose fibres. «J. Roy. Inst. Chem.», 1960, **84**, Nov., 389—390 (англ.).—В процессе крашения целлюлозных волокон активными красителями важную роль играют не только сродство и диффузия, но и реакционная способность красителя. Установлено, что с повышением щелочности среды скорость р-ции процпонов (П) с водой повышается в большей степени, чем скорость р-ции с маннитом, выбранным в качестве модели целлюлозы. Было принято, что целлюлоза и маннит реагируют с П в ионной форме. Принимая во внимание конц-ии ионизированных в-в, найдено, что соотношение реактивностей (Р) красителя к иону маннита и к иону воды остается постоянным при всех значениях pH равным, напр., 14 : 1. Были измерены скорости фиксации, сродство и скорость диффузии П на целлюлозных пленках в широком интервале pH, и результаты выражены ур-нием: $Q = c\sqrt{Dk}(t + {}^1/_2k)$, где Q — кол-во красителя, диффундирующего через единицу поверхности, равное в этом случае кол-ву фиксированного красителя, c — равновесная конц-ия на поверхности, подсчитываемая из значений сродства, D — коэф. диффузии, k — постоянная р-ции взаимодействия красителя с целлюлозой, t — продолжительность эксперимента. При использовании эксперим. данных были подсчитаны значения k р-ции П с целлюлозой и с водой. Результаты показали, что при повышении pH красителя с водой возрастает быстрее, чем с целлюлозой. Однако, когда степень ионизации целлюлозы и воды подавляется, соотношение Р снова становится постоянным при всех значениях pH. Для исследуемых красителей k(целлюлозы)/k(воды) стремится к единице. П реагируют с ионами целлюлозы, образовавшимися при нейтр-ции целлюлозы щелочью. Р ионов целлюлозы подобна Р ионов воды. П предпочтительно реагируют с целлюлозой, чем с водой, вследствие того, что ионы OH^- целлюлозы присутствуют в ванне в большем кол-ве, чем ионы воды.

А. Болденко

9П545. Крашение суровых хлопчатобумажных тканей. Weilhelm Ernst. La teinture des tissus de coton brut. «Teint. et apprêts», 1960, № 58, 87—91 (франц.).—Предложены способы крашения суровых неотваренных хлопчатобумажных тканей кубовыми красителями по двухфазному пигментному и лейко-

кислотному способам, а также гелизариновыми красителями с одновременным приданием ткани водоотталкивающих свойств. Описанные способы основаны на применении вспомогательного в-ва примазоля FP, который улучшает смачивание, способствует глубокому прокрасу, препятствует миграции красителя, не создает пены и является стабилизатором плюсовочных ванн, а также на применении предварительного запаривания суровья с целью повышения его гидрофильности. Указаны также методы удаления «галочек» с неотваренных тканей. Д. Кантер

9П546. **Крашение и отделка смешанных тканей из шерсти и полиэфирного волокна.** Riedel E. Das Färben und Ausrüsten von Mischgeweben aus Polyester/Wolle. «Z. ges. Textilind.», 1960, 62, № 14, 560—562 (нем.).—Общие практич. указания по проведению процессов промывки, отделки, термофиксации и крашения смешанных тканей из шерсти и полиэфирных волокон. Приведены примерные режимы крашения по одно- и двухванному способам пряжи (на шпулях) и тканей. Ц. Росинская

9П547. **Влияние окружающей среды и характера заместителей на фотохимическую активность кубовых антрахиноновых красителей и роль n-π^* переходов.** Bridge N. K. The effect of environment and substituents on the photochemical activity of anthraquinonoid vat dyes and the rôle of n-π transitions. «J. Soc. Dyers and Colourists», 1960, 76, № 8, 484—489 (англ.).—Выцветание и фотохим. повреждение субстрата, вызываемое кубовыми красителями, определяются следующими факторами: сродством лейкосоединений красителей к субстратам, ведущим к повышенной активности; физ. состоянием кристаллич. агрегатов красителя (бо́льшая кристалличность снижает выцветание); различием областей эмиссионных и абсорбционных спектров красителей; природой и стабильностью радикалов, возникающих в процессе иррадиации (более стабильные радикалы вызывают более высокую реакционноспособность); основностью заместителей и их положением в молекулах красителей (электронодонорные заместители снижают фотохим. активность); наличием активирующих и деазактивирующих групп. Наряду с этим (по автору) фотохим. активность зависит от дополнительных обстоятельств: захвата несвязанных электронов π^*-молекулярными орбитами (n-π^* переходы) образования водородных связей, включающих упомянутые n-электроны атомов кислорода; наличия факторов, влияющих на n-π^* переходы, напр., электромерных эффектов; положения и соотношения S и T захватов при n-π^* и π-π^* переходах и наличия факторов, влияющих на эти захваты, напр., присутствия парамагнитных ионов. Высказанные соображения могут быть проверены методами спектроскопии при различных т-рах и в разных р-рителях, исследованием других классов красителей, содержащих гетероатомы, применением методов импульсной спектрофотометрии твердых стекол и теоретич. изучением сингулетных и триплетных энергетич. уровней. Л. Беленький

9П548. **Крашение акрилана.** Hartman E., Mikula A. Prilog bejenju akrilana. «Tekst. ind.», 1960, 8, № 5, 230—233 (сербо-хорв.).—Акрилан окрашивается многими видами красителей, но на практике в основном используются только дисперсные и кислотные красители. Приведены рецепты и практич. режимы крашения акрилана, а также его смесок с шерстью или целлюлозными волокнами, кислотными, металлсодержащими, хромовыми и артизиловыми красителями. Т. Будкевич

9П549. **Введение внутрикомплексной связи в волокно (IX). Образование внутрикомплексного соединения в полиэфирном волокне при взаимодействии с ионом Cr под давлением.** Hojo Nobumasa, Minemura Norihiro, «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 2, 120—123 (японск.; рез. англ.).—Предполагается, что красители не могут химически связываться с полиэфирным волокном (ПВ) и что крашение — это механич. процесс проникания красителя в глубь ПВ. Придание сродства ПВ к красителю достигают введением ионов металлов. ПВ тетрон обрабатывали водн. р-ром $K_2Cr_2O_7$ при т-ре 110—130° под давлением. Кол-во поглощенного Cr возрастает с увеличением т-ры и продолжительности обработки. Равновесное поглощение Cr тетроном лучше подчиняется ур-нию Фрейндлиха, чем ур-нию Лангмюра. Поглощение Cr тетроном возрастает пропорционально конц-ии H_2SO_4. Кипячение в воде обработанного Cr тетрона в течение 30 час. удаляет 9% адсорбированного Cr. Сообщение VIII см. РЖХим, 1961, 4П526. А. Болденко

9П550. **Теоретические и практические соображения о крашении полиэфирных волокон с применением переносчиков.** Rochas Paul. Considérations théoriques et pratiques sur la teinture des fibres de polyester à l'aide de véhiculeurs. «Teint. et apprêts», 1960, № 58, 76—85. Discuss., 85—86 (франц.).—Скорость диффузии дисперсных красителей в полиэфирное волокно (ПВ) тергаль примерно в 500 раз ниже, чем в ацетатный шелк. Ускорение процесса крашения ПВ может быть достигнуто применением: а) красителей с малым размером молекул, б) повышенной т-ры крашения и в) переносчиков (П), содействующих раскрытию мол. структуры волокна. Установлено, что П взаимодействуют с цепями полимера, но не с молекулами красителя, играя роль пластификаторов, увеличивающих поры волокна и этим облегчающих проникновение в него красителей. Усадка волокна при этом может доходить до 10%. Изучалось поведение П типа дифенила, o-оксидифенила и метилсалицилата. Требуемая конц-ия П зависит от их растворимости в воде и модуля ванны. Показано, что максим. сорбция красителя ПВ достигается при поглощении волокном 70 *мг/г* П. Для обеспечения максим. сорбции красителя рекомендуется крашение производить по двухфазному способу, сперва обрабатывая ПВ в р-ре П и затем удаляя последний с волокна перед процессом крашения. Д. Кантер

9П551. **Изучение свойств кислотных азокрасителей.** Iijima Toshiro, Sekido Minoru. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 5, 406—411 (японск.; рез. англ.).—Изучали свойства азокрасителей (АК), являющихся производными бензола и нафталина. К-ты АК получали пропусканием очищ. натриевых солей АК через колонку с ионообменной смолой. Содержание к-т определяли потенциометрич. титрованием р-ром NaOH. Кривые титрования свободных к-т АК не отличаются от кривых титрования HCl. Если K_1 и K_2 соответственно константы диссоциации SO_3H и OH-групп, то $K_1 \sim 10^{-3}$; для o-азокрасителей $pK_2 \sim 11$, для n-оксиазокрасителей $pK_2 \sim 8$. Так как o-оксиазокрасители, содержащие остаток к-ты Невиля и Винтера, дают аномальные кривые титрования (pK_2 8,1), то, вероятно, их OH-группы не образуют координационные связи, хотя они расположены в орта-положении к азосвязи. Предполагается, что в крашении белковых и полиамидных волокон все n-оксиазокрасители и некоторые o-оксиазокрасители, у которых OH-группы не связаны водородными связями, взаимодействуют с волокном не только электростатически, но и путем образования водородных связей. Сродство некоторых кислотных АК к найлону 66 уменьшается с увеличением K_1 свободных к-т этих АК. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5П548. Из резюме

9П552. **Свойства полиоксиэтиленалкилтиоэфиров.** Nagata Akira, Nemoto Yoshio, Imai Tatsuro, Morikawa Takashi. «Абару катаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 1, 30—33 (японск.).—Приведены эксперим. данные, характеризующие свойства синтезированных при 200° с исполь-

зованием в качестве исходных продуктов додецилмеркаптана (т-ра кип. 95—96°/1 *мм* рт. ст.) и гексадецилмеркаптана (т-ра кип. 123—128°/0,5 *мм* рт. ст.), полиоксиэтилендодецилтиоэфира и полиоксиэтиленгексадецилтиоэфира, которые получали в различном молярном соотношении производного тиоэфира к окиси этилена (10 : 1, 20 : 1 и 30 : 1), а также данные, характеризующие действие указанных тиоэфиров при применении в качестве добавки в ванну при крашении кислотнохромировочными красителями. Найдено, что добавление полиоксиэтилендодецилтиоэфира (молярное соотношение 10 : 1) при применении металлсодержащих красителей типа 2 : 1 (напр., цибаланов и иргаланов) повышает скорость крашения и миграцию красителя, для хромсодержащих красителей типа 1 : 1 (напр., неолан синий, неолан бордо) указанная добавка неэффективна. А. Зонтаг

9П553. **К крашению синтетических волокон. Сообщение 9. Крашение капрона кислотными металлсодержащими красителями.** Хархаров А. А., Старикович Е. Е. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти», 1960, № 3, 106—112.—Разработан в лабор. условиях режим крашения капроновой ткани металлсодержащими красителями с комплексом 1 : 2. Изученные 2 красителя дают окраски высокой прочности, но склонны подчеркивать неравномерность волокна (хотя и в меньшей мере, чем кислотные красители). Ровные окраски удается получить только при применении увеличенных конц-ий красителя (~2% от веса волокна). Выявлено, что металлсодержащие красители оказывают светозащитное действие на капроновое волокно. Они могут быть рекомендованы для производственного крашения полиамидных волокон. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 3, 8908. Из резюме авторов

9П554. **Хромолановые красители. Крашение шерсти металлсодержащими красителями с комплексом 1 : 1 с применением органических кислот.** Robinson Tibor. Chromolánové farbivá: farbenie vlny s 1 : 1 kovokomplexnými farbivami a organickými kyselinami, «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 8, 307—311 (словацк.).—Рассмотрены принципы и теория крашения шерсти. Крашение возможно при пониженном содержании серной к-ты с применением словазоля О-100, а также в присутствии органич. к-т (муравьиной к-ты) с применением синтегаля KSO-100. На основе изучения этих методов крашения отмечены основные преимущества последнего способа: крашение идет гораздо быстрее, окраски получаются более яркими и прочными. Улучшается туше и сопротивление ткани на истирание. Ф. Нарина

9П555. **Изучение процесса крашения трудноокрашиваемых волокон (XI). Продукты конденсации дифенилметана.** Yamada Kimiho. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 5, 412—417 (японск.; рез. англ.).—В присутствии *п*-нитрозодиметиланилина, хлоранилина или другого окислителя 4,4′-*бис*-диметиламинодифенилметан (M_1) реагирует с ароматич. аминами и фенолами с образованием трифенилметановых красителей. Рекомендуется применять M_1 для получения окрасок разного цвета на винилоне. M_1 растворим в CH_3COOH при pH 2. В качестве диспергатора применяют неионогенные поверхностноактивные в-ва; полезно вводить в ванну соли 2-валентных металлов. Хромирование рекомендуется проводить по одnованному методу. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 7П610. Из резюме автора

9П556. **Практика крашения процинилами.** Blackburn Stanley. Practical aspects of dyeing with procinyls. «Man-Made Text.», 1960, 37, № 436, 77, 79—80 (англ.).—Разработан режим крашения нерастворимыми в воде дисперсными красителями (К) процинилами, вступающими в хим. р-цию с амино- и амидными группами волокна (найлона, шерсти, шелка). Процинилы дают равномерные окраски найлона, обладающие высокой прочностью. Крашение проводят по двухстадийному одnованному методу: 1) выбирание и выравнивание К в кислой среде, 2) фиксация в щел. р-ре. К в порошке диспергируют в 10—20-кратном кол-ве воды при т-ре ⩽ 50° и выдерживают дисперсию 10 мин. при помешивании. Иногда в ванну вводят 2 *г/л* 30%-ной CH_3COOH и 1 *г/л* дисперсола ВЛ или лиссапола Ц (или Д) и добавляют соответствующее кол-во дисперсии К. Т-ру повышают за 30 мин. от 40° до 85—100° при сохранении pH 3,5—4,0 добавлением CH_3COOH и выдерживают 30 мин. Затем добавляют р-р Na_2CO_3 до pH 10—10,5 (2,5—3 *г/л* Na_2CO_3), продолжают крашение при постоянной т-ре (85—100°) 45—60 мин., промывают, мылуют при 65° в р-ре, содержащем 2 *г/л* лиссапола и 2 *г/л* Na_2CO_3. Способ крашения применим для всех видов оборудования, в том числе для машин, окрашивающих под давлением. Крашение по плюсовочно-роликовому способу дает высокий выход К на волокне. Ткань плюсуют дисперсией К, содержащей $NaHCO_3$, смачиватель и загуститель, накатывают на ролик и проявляют окраску 2—4 часа при 95°, затем мылуют и промывают. А. Болденко

9П557. **Применение активных красителей для крашения и набивки хлопчатобумажных тканей.** Mindrea N. Folosirea coloranţilor reactivi la vopsirea şi imprimarea tesăturilor de bumbac. «Ind. text.» (RPR), 1960, 11, № 7, 270—273 (рум.).—При крашении ткани на джиттере растворяют краситель (К) в умягченной воде при 40°, добавляют 2—4 *г/л* сульфированного касторового масла, либо пенетроля, постепенно повышают т-ру до 70—80° за 40—50 мин., одновременно добавляют 40—60 *г/л* NaCl в 2—4 приема в зависимости от интенсивности окраски, затем добавляют 10—20 *г/л* нейтр. Na_3PO_4 и красят в течение 30—45 мин. при 70—80°. При этом К сразу фиксируется на волокне. Вместо Na_3PO_4 применяют эквивалентное кол-во Na_2CO_3. Для удаления незафиксированного К проводят 30-минутную мыловку при 95—98° в ванне, содержащей 2—3 *г/л* мыла, и промывают теплой и холодной водой. Модуль ванны при крашении 1 : 25. Для набивки готовят печатную краску следующего состава: 30—200 *г* мочевины растворяют в 215—400 *мл* воды при 70°, добавляют 10—70 *г* проционового К, после растворения добавляют 500 *г* глутината-альгината натрия, охлаждают и добавляют 10—15 *г* $NaHCO_3$. Обработку ведут обычным способом. Напечатанную ткань сушат, запаривают в зрельнике в течение 5 мин. влажным паром, интенсивно промывают, мылуют при 98° в р-ре, содержащем 3—5 *г/л* мыла, и промывают теплой и холодной водой. Ф. Нарина

9П558. **Использование пигментных красителей в крашении и печатании текстильных изделий.** Bella Josef. Použití pigmentových barviv při barvení a potiskování textilií. «Nová technol. zušlecht. a příslušné stroje a přístroje. № 6». Dvůr Králove nad Labem, s. a., 43—56 (чешск.).—В связи с увеличением применения пигментов (П) приведены некоторые общие положения об их использовании. Описаны П, связующие, способы крашения и печатания тканей П, печатание с применением смесей П с другими красителями. Описаны некоторые виды печатания: грунтовая и вытравная печать, способы получения бронзовых и матовых оттенков и другие виды печати. Указаны устойчивость окрасок к воде, к стирке, морской воде, поту, трению. Преимущества крашения и печатания тканей с помощью П — прочность и яркость окрасок, простота применения. Ф. Нарина

9П559. **Набивка тканей с применением поливинилбутиральных смол.** «Яманои Такэо. Дзюси како, Resin Finish. and Applic.», 1959, 8, № 10, 539—542 (японск.).—Рассмотрена обработка тканей (напр., найлона) поливинилбутиральными смолами для придания им водо-

отталкивающих свойств. Получены следующие результаты: обработка одной только бутиральной смолой придает ткани водоотталкивающие свойства, сохраняющиеся после стирки. Добавление 5% парафина, 5 вес. ч. катализатора АС усиливает водоотталкивающие свойства. Добавление катализатора АС в кол-ве 10% или алкилцианата приводит к некоторому огрублению ткани. Применение изоцианата также рекомендуется для придания тканям водоотталкивающих свойств. Недостатком применения этого препарата является его нестабильность в жидкой фазе. Приведены р-ции целлюлозы с меламинами, изоцианатами, алкилтитанатами и таблица эффективности различных препаратов. Ю. Жмакин

9П560. **Как работает красковарочное отделение.** Ferguson L. H. How the color shop works. «Text. World», 1960, 110, № 9, 74—76, 78 (англ.).—Обзор. А. Б.

9П561. **Хитиновое волокно и печатание с помощью хитозана.** Bao Ci-Min. Chitinové vlákno a tisk pomocí chitosanu. «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 9, 350—352 (чешск.).—Описано получение хитозана, результаты анализа хитина различных фирм, технология получения хитинового волокна, ионообменная способность частично гидролизованного хитинового волокна и описано определение скорости ионного обмена. Ф. Нарина

9П562. **Ультрафиолетовые поглотители для текстильных материалов.** Delano D. J. Incorporation of ultraviolet absorbers in textiles. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 15, 30—31 (англ.).—Показано, что светопрочность красителей и пигментов может быть повышена путем инкорпорации поглотителей УФ-излучения. При печатании пигментами добавка 0,1—1% диоксиметоксибензфенона (ДМБ) к пастам, содержащим окись титана, пигмент желтый (C. I. Pigment Jellow 12) и прямой красный (C. I. Direct Red 80), увеличила светопрочность на 25—250% (при экспозиции на федометре). Последующая обработка окрашенных хлопчатобумажных тканей [прямой красный (C. I. Direct Red 26); суперсветопрочный синий 8 GLN (C. I. Superlitefast Blue 8GLN) растворимыми и нерастворимыми препаратами ДМБ также увеличила светопрочность, причем нерастворимые препараты оказались более эффективными. Л. Беленький

9П563. **Печатание тканей из целлюлозных волокон индигозолевыми красителями.** Ludovici Renato. La stampa dei tessuti cellulosici con i coloranti. Solindolo dell'ACNA e le marche corrispondenti delle altre «case». «Fibre e colori», 1960, 10, № 9, 485—498 (итал.).—Ассортимент солиндоловых красителей (СК) фирмы ACNA, представляющих собою сернокислые эфиры лейкосоединений кубовых красителей, состоит из 9 марок. Приведены данные по строению СК и показатели прочности. Для повышения растворимости красителей в состав печатной краски вводят: тиодигликоль, гликоль, мочевину, смесь мочевины с тиодигликолем, фенолом и др. По способности к окислению СК делятся на три группы. Приведена рецептура печатных красок и режимы обработки для фиксации СК по запарному (хлоратному), нитритному и хроматному способам. Указаны способы применения СК в вытравной и резервной расцветке тканей. Л. Голомб

9П564. **Печатание тканей из полиакрилонитриловых волокон.** Gassner Herbert. Stampa dei tessuti di fibre poliacrilonitriliche. «Fibre e colori», 1960, 10, № 5, 253—256 (итал.).—Для печати применяют астразоновые красители. В состав печатной краски вводят глицецин и целлоксан, а при насыщ. оттенках — резорцин, вызывающий набухание волокна. Т-ра сушки должна быть $< 90°$. Краситель фиксируют запариванием ткани при 0,25—0,5 *ати*. Ткани из смесок, содержащих хлопок или вискозное волокно, печатают кубовыми красителями, содержащих шерсть — основными. К. Герцфельд

9П565. **Универсальный наносно-пропиточный агрегат лабораторного типа.** Плевако Н. А., Ильинский Д. Я., «Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти», 1960, сб. 16, 250—252.—Описан агрегат для покрытия тканей р-рами каучуков, латексами и пластмассами. Д. Г.

9П566. **Аппретирование костюмной фланели.** Vonberg Heinrich. Die Appretur eines Anzug-Flanells. «Z. ges. Textilind.», 1960, 62, № 12, 487—488 (англ.).—Практические указания по проведению технологич. процесса отделки. Ф. Н.

9П567. **Улучшение качества льняных тканей посредством новых видов отделки.** Dokládal František. Zlepšení kvality lněných tkanin novými úpravami. «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 7, 265—266 (чешск.).—Обзор различных современных способов аппретирования льняных тканей и краткая характеристика этих способов. Для отделки постельного белья и скатертей применяют аппреты, наполняющие ткань и увеличивающие ее прочность, а иногда и повышающие ее сопротивляемость загрязнению. Применяются и спец. виды отделок, повышающие матовость тканей, придающие им пониженную сминаемость и невоспламеняемость. Ф. Н.

9П568. **Автоматизация процесса отделки под фетр.** Terkel Hy. Flock coating deversified flat work automatically. «Industr. Finish.», 1959, 36, № 1, 46—48, 50 (англ.).—Описана автоматич. установка для отделки плоских деталей под фетр, состоящая из машин для нанесения клеящего слоя накаткой вальцами сплошь по всей поверхности и для нанесения текстильных волокон (кнопа). Одна из машин снабжена устройством для электризации кнопа и для удаления его избытка, который возвращается снова в произ-во. Для отделки определенных участков клей наносят на спец. прессе. К. Беляева

9П569. **Изменение размеров бельевых тканей и напряжений в волокне, применяемом для их изготовления при сушке различными способами.** Viertel Oswald. Maßänderung und Faserbeanspruchung von Wäschestoffen bei verschiedenen Trocknungs-Verfahren. «Forschungsber. Landes Nordrhein — Westfalen», 1960, № 850, 34 S., ill. (нем.)

9П570. **Термическая обработка орлона для придания огнестойкости.** Vosburgh W. G. The heat traatment of orlon acrylic fiber to render it fireproof. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 11, 882—896 (англ.).—Описано получение и свойства нового устойчивого к кратковременному нагреванию до высокой т-ры огнеупорного волокна черного цвета АФ, получаемого из орлона 42 путем нагревания его в виде пряжи или ткани в среде газа (O, N, воздуха), масла или расплавленного металла или при прохождении его между нагретыми металлич. роликами. Орлон транспортируется без натяжения металлич. лентой, двигающейся с регулируемой скоростью через термокамеру с принудительной циркуляцией горячего газа, имеющего т-ру в первой зоне $250 \pm 5°$, во второй $260 \pm 5°$. В масляной ванне т-ру поддерживали 181° при нагревании до т-ры ванны, затем повышали до 221°, после чего т-ра волокна внезапно самопроизвольно повышалась за 3 мин. до 367° вследствие экзотермич. р-ции и падала до т-ры ванны. Скорость р-ции прямо пропорциональна кол-ву ткани и т-ре обработки. Логарифм продолжительности обработки обратно пропорционален т-ре среды в пределах 150—300°. При обработке в среде N получают хрупкий воспламеняющийся продукт оранжевого цвета. Проведена обработка в присутствии ряда катализаторов: O, Cl, смеси Cl и воздуха, 3-метиламина, $NaNO_3 \cdot NaNO_2$, свободных радикалов, дегидрогенизирующих агентов, инертных электролитов. Оптимальное содержание O 10—20%. В присутствии Cl процесс протекал при 275° с полным обугливанием, при 175° получено слабое хрупкое волокно. Лучшие результаты получены при

использовании пентасульфида фосфора и $ZnCl_2$ + диэтилмалоната. Полученное волокно сохраняет 40% прочности орлона, имеет более низкую устойчивость к истиранию и хим. стойкость. Волокно АФ нерастворимо в обычных органич. р-рителях, но растворяется в щелочах и к-тах, при обработках в кипящей воде имеет меньшую усадку, чем орлон, отличается меньшей степенью кристалличности структуры, чем полиакрилонитрил. Попытки придать белизну волокну АФ обработкой эмульсией TiO_2 в смоле оказались безуспешными, волокно АФ может найти технич. применение для изготовления огнестойких швейных ниток, слоистых материалов в произ-ве термостойких пластмасс, конвейерных ремней, фильтровальных тканей, электроизоляционных материалов. А. Болденко

9П571. **Новая активная смола для малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей, не требующих глажения.** Williams C. R. A new reactant resin for «wash-an-wear» finishing of cotton fabrics, «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 12, 49—56 (англ.).—Обзор эффективности современных препаратов для малосминаемой отделки и их влияния на отдельные свойства тканей. Наиболее эффективным по совокупности своих свойств является новый препарат «Resloom E-63» фирмы Monsanto (США), представляющий собой метилольное производное гетероциклич. N-содержащего соединения. По эффективности он несколько превосходит диметилолэтиленмочевину, а в отношении предотвращения повреждения обработанной ткани поглощаемым хлором приближается к триазонам. Термообработка рекомендуется при т-ре 260° в течение 90 сек. или при 290° в течение 50 сек. В качестве катализатора применяют катализатор АС. Ц. Росинская

9П572. **Самораспрявляющиеся ткани — восстановление формы тканей и волокон.** Marsh J. T. Self — smoothing fabrics — fibre and fabric recovery. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1025, 202—204, 207 (англ.).— Обзор. Способность тканей и волокон расправляться после смятия связано со строением волокон, соотношением в них аморфной и кристаллич. частей, кол-вом поперечных связей. Ткани, обладающие упругими свойствами, характеризуются углом раскрытия складки 120—130°, а шерстяные даже 135—145°. Изделия из вискозного шелка и хлопка приобретают пониженную сминаемость в результате обработки их спец. смолами. Показано, что между упругой деформацией ткани при 3%-ном растяжении и углом раскрытия складок существует линейная зависимость. Ц. Росинская

9П573. **Исследование обработок целлюлозных волокон смолами.** 1—2. Yajima Mikiharu, Arakawa Kiyoshi. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 6, 500—506 (японск.; рез. англ.).—Изучены свойства целлюлозных волокон (В), обработанных меламиноформальдегидной (I), мочевиноформальдегидной и этиленмочевинной смолами, и установлено, что при обработке вискозного В лучшие результаты дает первая и худшие — последняя. С увеличением содержания смолы на В прочность его во влажном состоянии увеличивается, а удлинение, прочность в петле и гигроскопичность уменьшаются. Наибольшее увеличение сопротивления изгибу имеет место в случае I. С увеличением весового номера вискозного В увеличивается кол-во поглощаемой им I. Удельная прочность и гигроскопичность как обработанного, так и не обработанного смолой вискозного В при этом убывают, но для обработанного В они убывают быстрее. В. Штуцер

9П574. **Несминаемая отделка хлопчатобумажных тканей, особенно реактивного типа.** Lange C. Knitterfestausrüstung von Baumwollgeweben unter besonderer Berücksichtigung der Reactant-Typen. «Spinner und Weber», 1960, 78, № 10, 683—684 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассмотрены препараты, применяемые для получения несминаемых тканей. В частности, указано на целесообразность применения для отделки производных этиленмочевины. Отделка этими смолами устойчива к стирке при кипячении; ткань не удерживает хлор. Рекомендована следующая обработка ткани реактивными смолами: хорошо очищ. и мерсеризованную ткань пропитывают при 20° смолой (до 100—150 *г/л*), отжимают до 80%, сушат при т-ре до 100° до остаточного влагосодержания 8—10%, каландрируют при 20°, подвергают термич. обработке при 140—160° в течение 4—5 мин., затем слегка промывают при 40—50° в р-ре соды и мыла. И. Козлов

9П575. **Основные факторы, влияющие на процесс придания тканям несминаемости в стирке.** Dorset B. C. M. Important factors in wash-and-wear finishing techniques. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1032, 495—499, 503 (англ.).—Обработка хлопчатобумажной ткани (Т) CH_2O при 80° придает ей несминаемость во влажном состоянии. При этом повышения т-ры > 100° не требуется. Обработка Т в 19,5%-ном водн. р-ре HCl, содержащем 7,4% CH_2O, дает повышение несминаемости без потери прочности. Плюсование р-ром CH_2O и HCl при обычной т-ре с последующей лежкой 1—2 час. и промывкой дает несминаемость, но прочность несколько снижается. Пропитка Т р-ром CH_2O и HCl с последующим накатыванием на ролики и выдержкой 20 мин. с дальнейшей нейтр-цией Na_2CO_3 и промывкой горячей и холодной водой дает несминаемость в сухом и во влажном состоянии, но понижает прочность и устойчивость к истиранию, причем Т не желтеет и не удерживает Cl. Хорошие результаты получены при последовательной обработке в р-рах 1) 1,3% H_3PO_4 и 5% $CO(NH_2)_2$ при 77° в течение 5 мин. 2) 0,1 н. HCl при 80° в течение 25 мин. Из эпоксидных смол пригодна двуокись винилциклогексена, не удерживающая Cl и устойчивая к к-там. Применяют продукты р-ции CH_2O с дигидразидами типа $R(CONHNH_2)_2$, где R — алкилен $(—CH_2—)_n$, $n = 0—5$. 1,62 моля CH_2O смешивают с 0,27 молями гидразида адипиновой к-ты и 1170 *мл* воды, доводят 10%-ным NaOH pH до 9,5, перемешивают 30 мин., добавляют 4 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, pH падает до 8,7. Т пропитывают этим составом, сушат на барабанах 4 мин. при 90°, проводят термич. обработку 4 мин. при 163°. Обработка дает низкую потерю прочности и хорошую несминаемость. Определения CH_2O, освобождающегося при хранении обработанных Т, показали, что кол-во CH_2O повышается с повышением т-ры, продолжительности хранения и в присутствии катализатора обработки. А. Болденко

9П576. **Роль поперечных связей в хлопчатобумажных тканях, обработанных для придания несминаемости.** Frick J. G., Jr., Andrews B. A. Kottes, Reid J. David. Effects of cross-linkage in wrinkleresistant cotton fabrics. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 7, 495—504 (англ.).—Исследована роль поперечных связей в создании эффекта несминаемости при обработке отбеленной хлопчатобумажной ткани (миткаль) диметилолэтиленмочевиной (ДМЭМ), диметилолмочевиной (ДММ) и формалином (Ф). Катализаторами служили CH_3COOH и $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Рабочие р-ры содержали от 1 до 10% ДМЭМ, от 1 до 15% ДММ и от 1 до 20% Ф. Определялось содержание на ткани N, CH_2O, несминаемость (методом Монсанто) в сухом и мокром состоянии, разрывное напряжение и удлинение при разрыве. Число поперечных связей на единицу ангидроглюкозы (ПС) определялось из выражения ПС = моль Ф на 1 ангидроглюкозы (АГ) — $^1/_2$ (моль N на 1 АГ). Для каждого из трех использованных реактивов максим. несминаемость получена при замещении 0,04—0,05 ПС на 1 АГ. Обработки ДМЭМ и ДММ дали почти одинаковое соотношение между углами несминаемости и числом ПС. Максим. угол несминаемости для Ф оказался более низким. Максим. отклонения других физ. показателей (от значений для необработанной ткани)

наблюдались также при 0,04—0,05 ПС на 1 АГ. Снижение прочности на разрыв у обработанных тканей определяется двумя факторами: уменьшением растяжимости и соответствующим ограничением распределения напряжения благодаря наличию поперечных связей и частичной деградации (кислотного гидролиза) целлюлозы в результате воздействия кислых катализаторов. Преобладает влияние первого фактора. При наличии одинакового эффекта несминаемости истираемость и прочность на разрыв различны для разных реактивов, что обусловлено различной деградацией целлюлозы, но не структурой поперечных связей. Л. Беленький

9П577. **Силиконы для текстильных изделий. I. Производство.** Smith Charles. Silicones for textiles. I. Manufacture. «Man-Made Text.», 1960, 37, № 437, 62, 64—65 (англ.).—Силиконы получают двумя методами: по р-ции Гриньяра и прямым взаимодействием $SiCl_4$ с Si при нагревании в присутствии катализатора. Хлорсилан, являющийся промежуточным продуктом р-ции, после гидролиза и удаления воды превращается в силоксан. Силиконовые смолы часто получают из дихлор- и трихлорсиланов в присутствии монохлорсилана. Как и углеводородные соединения, придающие водоупорность (напр., парафиновый воск), силиконы имеют высокий контактный угол с водой, высокое поверхностное натяжение, благодаря присутствию большого кол-ва CH_3-групп, и придают тканям водоупорность, мягкость, лучшую драпируемость, повышают устойчивость ткани к истиранию, прочность, несминаемость, сохраняют ткани от разрушения иглами при высокоскоростном шитье. Высыхающие смолы требуют удаления р-рителя и вызревания, но не требуют термич. обработки. Добавление к силиконам органич. эфиров титана и циркония, полимеризующихся в присутствии влаги воздуха, улучшает водоупорность. Последними работами в СССР и в Англии показано, что возможно получение сополимеров —Ti—O—Si—, пригодных для придания тканям водоупорности. Приведены схемы р-ций получения силиконов. А. Болденко

9П578. **Применение церана CS для водоотталкивающей обработки (отделки) хлопчатобумажных тканей.** Laš Luděk, Rada Zdeněk. Přispěvek k použiti Ceraru CS pro voduodpudivou úpravu bavlněnych tkanin. «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 8, 311—313 (чешск.).—Церан CS представляет собой комплексное соединение стеариновой к-ты и хрома. Его выпускают в виде 30—35%-ного спирт. р-ра. Исследовано влияние конц-ии церана CS в пределах 1—80 *г/л* на результаты обработки тканей. Во всех случаях в ванну вводили 10% гексаметилентетрамина. Ткань после обработки сушили до остаточной влажности в 10% и подвергали последовательным многократным операциям хим. чистки в трихлорэтилене и промывке в ванне, содержащей 3 *г/л* смачивающего в-ва и 2 *г/л* соды. Результаты испытания гидрофобных свойств ткани представлены в графиках. Они показывают, что при применении 30%-ного р-ра продукта оптимальная его конц-ия в ванне составляет 10—20 *г/л*. Ф. Нарина

9П579. **Устойчивость олеофобного эффекта, придаваемого хлопчатобумажным тканям фтористыми соединениями.** Berni Ralph J., Benerito Ruth R., Philips Frederick J. Durability of oleophobicity of cotton fabrics imparted by fluorochemicals. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 8, 576—586 (англ.).—Исследованы возможности улучшения олеофобной пропитки хлопчатобумажных тканей (Т) и повышения устойчивости достигаемого эффекта к стирке и химчистке. Исходный метод состоял в пропитке Т 0,5 *M* $Al(CH_3COO)_3$ и, после сушки на воздухе, в пропитке ее 5% спирт. р-ром перфторкаприловой к-ты (I). Попытки улучшить способ обработки применением готовых хромовых комплексов I, введением ализаринового масла и т. п. не дали заметных результатов. В связи с этим изучена возможность использования трех фторглицидиловых эфиров целлюлозы. Наиболее высокую олеофобность и гидрофобность, вполне стойкую к щелочной стирке при 100°, придает Т 1,1-дигидропентадекафтороктоксигидроксипропиловый эфир целлюлозы, получаемый из $CF_3(CF_2)_6CH_2OCH_2CHOCH_2$ (II). II, в свою очередь, получается из эпихлоргидрина и 1,1-дигидропентадекафтороктанола в присутствии NaOH. Возможны два рода обработок Т: А) Т погружают на 15 мин. в 15% р-р NaOH, отжимают до 100% и погружают при 95° на 16 час. во II. Б) Т пропитывают 30%-ным р-ром II в метаноле, содержащим 4% (к весу II) $Zn(BF_4)_2$ (в качестве катализатора), отжимают до 70% привеса и прогревают при 125° в течение 6 мин. Обработанную Т промывают ацетоном и гладят утюгом, нагретым до 180°. Для получения хороших результатов достаточна степень замещения целлюлозы, равная 0,01. В. Штуцер

9П580. **Олеофобная отделка текстильных изделий.** Erieser Erich P. Die ölabweisende Ausrüstung von Textilien. «Spinner und Weber», 1960, 78, № 8, 543—544 (нем.; рез. англ., франц.).—Для олеофобной отделки хлопчатобумажных тканей (Т) применяют продукт Scotchgard FC 804 (хромовый комплекс перфтороктановой к-ты) в виде 30%-ного р-ра в 95%-ном изопропиловом спирте. Т пропитывают в р-ре 20 сек., сушат 1 час при 110°, промывают теплой водой с применением моющего средства и затем холодной водой. Гриф и воздухопроницаемость Т после обработки не ухудшаются, но прочность на разрыв несколько снижается. Обработку шерстяных Т фторсодержащими соединениями ведут при pH 3. Сушку производят при 120° в течение 10 мин. Сушку рекомендуется вести на шпанрамах. Применение декатировки, прессования и каландрирования улучшает эффект отделки. Указаны фторсодержащие продукты фирмы Minnesota Mining and Manufacturing Co., рекомендуемые для обработки шерстяных тканей. Т. Будкевич

9П581. **Устойчивая к стирке антистатическая отделка.** Hünlich R. Waschbeständige antistatische Ausrüstung. «Spinner und Weber», 1960, 78, № 10, 704, 706 (нем.; рез. англ., франц.).—Фирма Fettchemie Böhme (Дюссельдорф) выпустила устойчивый антистатич. препарат Nonax 975, представляющий собой вязкую водорастворимую жидкость. Для фиксирования его необходима добавка соды, NaOH или $NaHCO_3$. Рассмотрена обработка различных синтетич. волокон антистатич. в-вами. В частности, для тканей из дралона рекомендовано: плюсование при 20° р-ром, содержащим 30 *г/л* Nonax 975 и 3 *г/л* соды, отжим (80—100%), сушка на раме с ширильным полем в 25 *м* при скорости 35 *м/мин* при 140°. В красильную ванну (300 *л*) добавляют 200 *г* Nonax 975, 200 *г* Unital 302, 300 *мл* CH_3COOH (60%), 600 *г* соды, 1300 *г* Beliacin 615. Nonax 975, Unital 302 и CH_3COOH вводят в ванну при 90—95° и обрабатывают пряжу 10 мин. при pH 4—5 и т-ре 80—90°. Затем антистатич. в-во фиксируется добавкой в ту же ванну р-ра Na_2CO_3 в течение 20 мин. при 80—90° при pH 9—10, ванну охлаждают в течение 10—15 мин. до 50°; проводят оживку препаратом Belfacin 615. И. К.

9П582. **Фиксация изделий из полиамидных волокон насыщенным паром и горячим воздухом.** Vinea E. Unele considerente despre fixarea poliamidelor cu abur saturat şi cu aer cald. «Ind. text.» (RPR), 1960, 11, № 8-9, 331—335 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Рассмотрены хим., физ.-хим. и физ.-мех. явления, происходящие при фиксации изделий из полиамидного волокна. Указаны элементы, определяющие качество и степень фиксации; приводятся практич. советы проведения процесса. Библ. 11 назв. Д. Горин

9П583. **Отделка новых видов ковров.** Bobe Joachim. Die Appretur der neuartigen Nadelflorteppiche. «Text.-Prax.», 1960, 15, № 11, 1157—1161 (нем.).—Обзор аппаратуры, методов и аппретирующих в-в для покры-

тия изнанки ковров резиновым слоем, содержащим наполнители. В. Штуцер

9П584. Заключительное облагораживание в процессе химической чистки. Rordorf K. G. Die Nachveredlung in der Chemischen Reinigung. «Rev. chem. Reinig. Färb.», 1960, № 7, 420—422, 424, 426 (нем.).—Поставлен ряд общих проблемных вопросов заключительной стойкой отделки, и особое внимание уделено процессу гидрофобизации. Изделия с гидрофобными свойствами меньше загрязняются, легче очищаются и гладятся. На данном этапе наилучшей по сравнению с классической (Al — мыла с парафином) следует признать обработку изделий силиконовыми смолами, которая технологически осуществляется легко. В США предложен новый препарат «Scotchgard» (в ФРГ выпускается под наименованием «Oleophobol»), который придает тканям водо- и маслоотталкивающие свойства. Он представляет собой эмульсию фторсодержащих смол. Этот препарат, как и ряд иных новых препаратов на основе искусств. смол, находится в стадии производственной проверки. Ц. Росинская

9П585. Изучение влияния статического электричества на загрязнение изделий во время носки. Lord Joan, Rees W. Howard. A study of 'static' in relation to the soiling of garments in wear. «Shirley Inst. Mem.», 1960, 33, № 3, pp. 15—24, ill. (англ.).—Наблюдения над изделиями (дамские сорочки) из трайсела, терилена и найлона, обработанными LiCl как в-вом, сообщающим антистатич. свойства, показали, что обработанные части загрязняются меньше, чем необработанные. Испытания такого же характера, проведенные с мужскими рубашками из хлопка, терилена и орлона, не проявили положительного влияния антистатич. обработки на предотвращение их загрязняемости. В процессе работы измерялись отражательная способность изделий до и после носки, величина и знак заряда поверхности при трении, изменение цвета изделий. Ц. Росинская

9П586. Акриловые смолы, растворимые в воде. Moroff H., Knecht H. Resinas acrílicas solubles en agua. «Quimia», 1960, № 86, 41—42 (исп.).—Рассмотрены области применения в текстильной пром-сти растворимых акриловых смол (АС), выпускаемых фирмой Ром и Хаас (ФРГ) в виде водн. р-ров полиакриловых и полиметакриловых к-т (или их солей), а также в виде полимеризованных смесей акриловых, метакриловых к-т и их эфиров. АС рекомендуются для шлихтования целлюлозных, искусств. и синтетич. волокон (как таковые или в смеси с крахмалом, декстрином и животным клеем), для аппретирования тканей, для придания водоупорности (в сочетании с мылом и формиатом алюминия), в качестве загустителей и антистатич. агентов (для синтетич. волокон). Отмечены их преимущества перед иными продуктами. Л. Голомб

9П587. Гидрофобность и несминаемость. Сообщение 2. Лабораторные испытания. Сопоставление методов. Danguillaume M.-C., Mme. Hydrofugation. Infroissabilité. Tests de laboratoires. Essais de comparaison entre les méthodes. 2-e part. «Rev. text.», 1960, 59, № 1, 46—51 (франц.).—Критический обзор методов оценки сминаемости тканей; рассмотрены механич. деформации нитей при смятии, влияние структуры нитей и тканей, условия смятия образцов. Библ. 51 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1961, 2П492. О. Голосенко

9П588. Применение микроскопии в текстильной промышленности. I. Tybor I. W. Mikroskopia włókiennicza. I. «Przegl. włókienn.», 1960, 14, № 8, 439—447 (польск.).—Исторический обзор. Библ. 3 назв. Д. Г.

9П589. Отражение света окрашенным текстильным материалом и его измерение на фотометре Пульфриха с шаром Ульбрихта. Jágrová Milena, Rais Jiří. Remise světla barevným textilním materiálem a použití Pulfrichova fotometru s Ulbrichtovou koulí. «Textil» (ČSR), 1960, 15, № 7, 267—272 (чешск.).—Приведена характеристика фотометра Пульфриха с шаром Ульбрихта и рассмотрена возможность его использования для измерения отраженного света образцами и расчета содержания красителя на ткани. На примере крашения силоновой ткани целлитоновым розовым прочным В подтверждена применимость ур-ний Кубелька и Мунка, а также Престона и Тсайна для расчета конц-ии красителя на волокне по данным отражения света окрасками и по калибровочным кривым. Ф. Нарина

9П590. Вопросы испытания отделанных смолами тканей. Vogel P. Zur Problematik der Prüfung hochveredelter Gewebe. «Melliand-Textilber.», 1960, 41, № 11, 1416—1418 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Обзор описанных в германских стандартах методов испытания свойств отделанных смолами тканей — угла сминания, устойчивости отделки, разрывной прочности, устойчивости к истиранию, способности к набуханию, усадки, поглощения хлора. О. Славина

9П591. Контроль процесса кубового крашения в лаборатории. Захарьевский М. С., Мусорок Е. Г., Якубов Х. М. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 10, 43—45.—Предложен метод анализа красильного р-ра для определения в условиях заводской лаборатории окислительно-восстановительного потенциала и конц-ии красителя в окисленной и восстановленной форме. Рекомендуемая методика предусматривает потенциометрич. и фотометрич. измерения на универсальном фотометре ФМ. Приведены методики определения окислительно-восстановительного потенциала и pH, определения конц-ий окисленной и восстановленной форм красителя. Методика проверена при анализе р-ров красителей: кубового ярко-зеленого Ж и кубового синего О. Результаты проверки показали, что погрешность измерения суммарной конц-ии красителя $< 1\%$, а конц-ии окисленной или восстановленной форм $\leqslant 5\%$. При этом точность измерения тем выше, чем меньше конц-ия окисленной и чем больше конц-ия восстановленной форм. Д. Горин

9П592. Органолептическое определение цвета шерстяных тканей. 3. Такасэ И., Андзай К. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 9, 763—772 (японск.).—Сообщение 2 см. РЖХим, 1960, № 10, 41272.

9П593. Энциклопедия химических волокон. Man-made textile encyclopedia. Ed. Press J. J. New York—London, Interscience, 1959, XXX, 913 pp., ill. (англ.)

9П594. Экстракты для крашения и таннины в текстильной промышленности. Les extraits tinctoriaux et les tanins dans l'industrie textile. Paris, Cie franç. extraits, 1960, 157 p., ill.

9П595. Исследования химически модифицированного шерстяного волокна. Kindlimann Heinz. Untersuchungen an chemisch modifizierten Wollfasern. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochschule Stuttgart, 1960, 107 S., ill. (нем.)

9П596. Вытягивание пряжи из натуральных и синтетических волокон под влиянием химических и термических воздействий. Lünenschloß Joachim. Die Verstreckung von textilen Fäden natürlichen oder synthetischen Ursprungs unter chemischer oder termischer Einwirkung. Diss., Dokt. Ingr, Techn. Hochschule Stuttgart, 1960, 194 S., ill. (нем.)

9П597. Применение редуктонов и редуктонатов в качестве восстановителей в печати. Meyer Günter. Reduktone und Reduktonate als Reduktionsmittel für Farbstoffe im Textildruck. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochschule Stuttgart, 1960, 93 S., ill. (нем.)

9П598. Смачиватели. Комори Сабуро, Сигано Йосихоро, Ятани Тайдзо. Японск. пат. 331, 23.01.57.—Смесь 100 ч. метилового эфира жирных к-т

спермацетового масла и 120 ч. малеинового ангидрида нагревали 4 часа при 200—202°, затем удаляли непрореагировавшие исходные в-ва с т. кип. 215—240°/0,02 *мм*. Полученное в-во обрабатывали р-ром CH_3OH в NaOH и получали $CH_3(CH_2)_7CH{=}CHCH[CH(CO_2CH_3)\text{-}CH_2CO_2Na](CH_2)_6CO_2CH_3$ (I). Время, требуемое для проникновения воды в неаппретированную ткань из поплина толщиной 0,3 *мм* в 0,5%-ном водн. р-ре I, составляло 10,6 сек. Таким же образом из амилолеата и малеинового ангидрида получен: $CH_3(CH_2)_7CH{=}CHCH[CH(CO_2CH_3)CH_2CO_2Na](CH_2)_6\cdot CO_2CH_2(CH_2)_3CH_3$. А. Б.

9П599. **Способ шлихтования полиамидных волокон.** Hrozek Miloš. Způsob šlichtování polyamidových vláken. Чехосл. пат. 91329, 15.08.59.—Для шлихтования волокон предложено применение модифицированных полиамидов, получаемых взаимодействием полиамидов с формальдегидом в присутствии метанола. Шлихтование ведут при 40° 15—20%-ным р-ром модифицированного полиамида в этаноле. Шлихта стабилизируется в кислой ванне, содержащей, напр., 1,4% малеиновой к-ты, 2% лимонной к-ты или 1% фталевого ангидрида. Ткани, содержащие такую шлихту, не требуют расшлихтовки, так как шлихта придает изделиям ряд ценных свойств: лучше фиксирует краситель, стабилизирует волокно, уменьшает влияние статич. электричества, улучшает поглощение тканями пота. После термостабилизации прочность волокна на истирание увеличивается. Шлихта при стирке изделий не удаляется. Ф. Нарина

9П600. **Масла для текстильных волокон.** Austen Friedrich, Schulzen Herbert. Schmälze für Textilfasern. [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 1053138, 24.03.60.—Во избежание и для уменьшения недостатков, возникающих при применении для замасливания пряжи масел (М) (недостаточное антистатич. действие, коррозия оборудования, самоокисление М и др.), предлагается добавлять в М продукты конденсации мочевины и P_2O_5 (I). I обладают антикоррозийными свойствами, сохраняют постоянное содержание влаги в М, обладают электропроводностью, что препятствует накоплению статич. электричества. Кол-во добавляемого I зависит от сорта пряжи (0,5—3,0%). Пример: одна партия аппаратной пряжи была получена при замасливании олеиновой эмульсией, другая — эмульсией с добавлением 2% I. Во второй, более равномерной партии, обрыв нитей был значительно меньше, чем в первой.

Н. Прыткова

9П601. **Способ вакуумного крашения трикотажных изделий, текстильных волокон и т. п.** Ильющук Н. Д. Авт. св. СССР 130032, 15.07.60.—Вакуум-аппарат загружают трикотажными изделиями, текстильными волокнами и т. п., затем его герметич. закрывают и производят вакуумирование изделий в течение 3—10 мин., до остаточного давл. 0,1—0,3 *мм* рт. ст. После этого вакуум-аппарат соединяют со сборником, где произведена предварительная подготовка и подогрев красильного р-ра до 40—100°. После перекачки красильного р-ра в ванну включают пар и поднимают т-ру выше 100° (101—108°). При этой т-ре процесс крашения проходит ускоренно, в пределах 15 мин. После окончания крашения р-р спускают, изделия промывают и выгружают. Во время процесса вакуумируются лишь изделия, а вакуумирование р-ра не требуется. Д. Горин

9П602. **Способ обработки синтетических волокон.** Sommar Helen G. Method of treating synthetic fibers. [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2921831, 19.01.60.—Способ крашения текстильных изделий на основе сополимеров винилиденцианида с винилацетатом или изобутиленом основными красителями или красителями для ацетатного волокна при 93—100° и атмосферном давлении отличается тем, что крашение приводят в присутствии N,N-дифенилацетамида или N,N-дифенилформамида (5—20% от веса изделия), добавляемых в виде эмульсии. Пример. Трикотажную ткань из филаментарного волокна на основе сополимера винилиденцианида и винилацетата промывают перед крашением в течение 15 мин. при т-ре 82° водн. р-ром, содержащим 2% N-метилолеоилтаурата Na и 2% $Na_4P_2O_7$. Очищ. ткань высушивают и разрезают на образцы весом 4 *г*, для каждого из которых приготовляют отдельную красильную ванну. В 160 *г* воды вводят в-во, вызывающее набухание волокна, в виде 6%-ного р-ра в метаноле. В качестве диспергатора к р-ру добавляют 0,04 *г* диоктилового эфира натриевой соли сульфоянтарной к-ты, для эмульгирования добавляют воду (54°), полученную эмульсию добавляют при 71° к красильной ванне из расчета 10% агента набухания от веса ткани. В ванну добавляют 2% от веса ткани основного красителя севрона бриллиантового красного 4G или азотного красителя целлитона прочного синего 3В, крашение проводят при т-ре 93—100° в течение 1 часа. Окрашенные образцы промывают холодной водой в течение 15 мин. при 82° в воде, содержащей 2% (от веса образца) N-метилолеоилтаурата натрия и 2% $Na_4P_2O_7$, и высушивают. При использовании N,N-дифенилформамида и N,N-дифенилацетамида, так же как в присутствии метилового эфира салициловой к-ты, ткань окрашивается очень хорошо, а при использовании метанола плохо. А. Волохина

9П603. **Получение способствующих крашению составов на основе фенилфенола.** Freyermuth Harlan B., Lawsberg Charles L. Preparation of phenylphenol dyeing assistant compositions. [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2926987, 1.03.60.—Состав, способствующий накрашиванию гидрофобных тканей, напр. из полиэфиров терефталевой к-ты и этиленгликоля, полимеров акрилонитрила, сополимеров акрилонитрила и винилхлорида, виниловых смол, ацетатов целлюлозы и найлона, представляет собой дисперсный порошок, приготовленный путем размола смеси *о*- или *п*-фенилфенола, анионного диспергатора и воды с последующим пропуском пара через эту смесь во время размола, с целью удаления части воды и дальнейшим размалыванием до получения сухого порошка. Последний подвергают термич. обработке и затем размалывают до тонкого порошка. Применявшиеся ранее подобные составы предварительно растворяли в щел. р-рах, а затем выделяли фенилфенол добавлением уксусной к-ты в присутствии диспергатора. Пример. 10 ч. *п*-фенилфенола и 10 ч. тамола NNO загружают в колл. мельницу типа Вернера-Пфейдерера. Прибавляют 10 ч. воды и полученную вязкую массу размалывают в течение 2,5 час. В течение первых 15—20 мин. через паровую рубашку пропускают пар для удаления части воды с целью увеличения вязкости смеси, после чего пар отключают. К концу процесса тепло от трения при размоле удаляет бо́льшую часть воды. Полученный порошок тщательно высушивают при 55° в течение ночи, а затем размалывают в жерновой мельнице. Ю. Славина

9П604. **Способ обесцвечивания окраски текстильных волокон, особенно синтетических.** Hájek Květoslav. Způsob odbarvování barvených textilních vláken, zvláště syntetických vláken. Чехосл. пат. 92168, 15.10.59.—Для обесцвечивания изделий применяют хлороформ или его водн. эмульсии при 20—80°. Окрашенные изделия из полиэфирных волокон медленно обесцвечиваются хлороформом на холоду, но быстро при нагревании до т-ры, близкой к кипению этого р-рителя. Обесцвечивание рекомендуется проводить по способу экстракции. Использованный р-р может быть регенерирован дистилляцией. Ф. Нарина

9П605. **Метод проявления диазотипной печати.** Herrick Clifford E., Jr. Method of producing diazotype prints. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2923625, 2.02.60.—Для проявления диазотипных материалов с нанесенным на них светочувствительным

диазосоединением и азосоставляющей их помещают в нагреваемой проявительной камере с баком для аммиачной проявляющей жидкости; последнюю готовят, помещая в бак чистую воду и достаточное кол-во твердого $(NH_4)_2CO_3$ (I) для образования 40%-ного р-ра и нагревая этот р-р до образования в камере влажных паров аммиака. Обычно газ NH_3 получают слабым нагреванием водн. р-ров NH_4OH; недостатком этого способа является необходимость наличия больших кол-в водн. р-ра NH_4OH; бывают случаи взрыва контейнеров с этими р-рами вследствие давления, образуемого при хранении, когда т-ра значительно выше комнатной. Транспортировка аммиака, особенно на самолетах, также опасна. Из I же NH_3 выделяется при сравнительно низких т-рах, причем кроме H_2O и CO_2 других продуктов не выделяется. О. Славина

9П606. Цианэтилирование целлюлозы. Bikales Norbert M., Gruber Arnold H., Rapoport Lorence. Cyanoethylation of cellulose. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2907625, 6.10.59.—Для цианэтилирования текстильных волокон из α-целлюлозы, в частности из хлопка, волокно обрабатывают при 20—45°, предпочтительно < 40°, 75—150% от веса волокна водн. 7—12%-ным р-ром едкой щелочи и 5—10 ч. акрилонитрила (I) на 1 ч. волокна. Обработку проводят до содержания N в волокне 2,5—3,5%, причем отношение веса I, израсходованного на побочные р-ции к весу I, прореагировавшего с целлюлозой, не должно превышать 1,2 : 1,0. Патентуемый способ позволяет значительно уменьшить расход I на побочные р-ции сравнительно с известными способами цианэтилирования, причем прочность и микробиологич. устойчивость хлопка сохраняются. Примеры. а) Мотки хлопчатобумажной пряжи весом 453 *г* загружают в красильную ванну и прокачивают равное по весу кол-во 9,2%-ного водн. р-ра NaOH и 8-кратное по весу кол-во технич. I. Т-ра повышается с 25 до 40°. Через 45 мин. р-р нейтрализуют H_3PO_4, отфильтровывают, мотки промывают водой. Отношение I ~0,8, т. е. больше I реагирует с Ц, чем расходуется на побочные р-ции. Устойчивость к нагреванию и истиранию, высокая прочность на разрыв (ПР) выше, чем у необработанного волокна. Содержание N 3,5%. Приведены начальная ПР, ПР (в *г*) через 2, 6 и 12 недель после закапывания образца в почву. Аналогичные результаты получают при обработке 22,7 *кг* пряжи 23,6 *кг* 8%-ного р-ра NaOH и 156,7 *кг* технич. I. Содержание N 3,2%; б) Повторяют условия примера (а), но применяют 7,6%-ный р-р NaOH. Получают продукт, содержащий 2,8% N, микробиологич. устойчивость его несколько ниже. Ю. Вендельштейн

9П607. Водоотталкивающий аппрет, способ его приготовления и обработанные им текстильные изделия. Rust John B., Canfield William B. Water repellent, method of preparing same and textile coated therewith. Пат. США 2923698, 2.02.60.—Рекомендуются легко диспергируемые в воде водоотталкивающие аппреты, которые после пропитки ими ткани, сушки при 60—120° и тепловой обработки при 120—200° (напр., 2—5 мин. при 160—165°) оказываются устойчивыми к стирке и хим. чистке. Для их получения нагревают до 60—90° амид (I) высшей жирной к-ты, содержащий ⩾9 атомов С (напр., стеарамид, лаурамид, дистеарамид и др.) с CH_2O (II) или в-вом, выделяющим II (параформальдегид, метилаль, гексаметилентетрамин и др.), и нагревают полученный продукт с вторичным амином (диэтиламин, морфолин, пиперидин, дибутиламин, диэтаноламин и др.). Получаемый третичный амин переводят в легко диспергируемую в воде нечетвертичную соль амина действием к-т, хлорангидридов или гидролизуемых солей (HCl, H_2SO_4, CH_3-COOH, PCl_5, хлориды Si, Al, Zn и др.) Особенно удобно из продукта приготовить пасту с водой, спиртом, диоксаном и т. п. Более сложные продукты получают при использовании соединений, содержащих несколько атомов N, реагирующих с II (мочевина, тиомочевина, дициандиамин, меламин, алкилолмеламины и др.). Напр., получив гексаметилолмеламин, можно ввести его в р-цию с I, а потом нагреть с вторичным амином. Пример. 50,4 ч. меламина, 192 ч. II (37%-ного), 226,4 ч. стеарамина, 113,4 ч. канделильского воска, 354 ч. изопропанола (97%) в течение часа нагревают с обратным холодильником до 80° и при этой т-ре выдерживают 1 час. Охладив до 70°, добавляют 69,7 ч. морфолина. В. Штуцер

9П608. Составы, содержащие алкилсилантриолы и аминопласты и изделия, обработанные ими. Eastes John W., Vartanian Richard D. Composition containing alkyl silane triol and aminoplast resin and article coated therewith. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2937155, 17.05.60.—Для придания текстильным изделиям водоупорных свойств предлагается пропитывать их стабильными эмульсиями типа «масло в воде», содержащими (в качестве дисперсной фазы) водонерастворимый алкилсилантриол (I), в котором все алкилы имеют 10—20 (предпочтительно 12—18) атомов С и аминопласт (II), вводимый преимущественно в виде эфиров метилольных производных меламина, спирт. компонентом которых является низший спирт (с 1—4 атомами С); кол-во II берут в пределах 25—1000% (обычно 50—500%) от веса I. Кроме I и II в эмульсию входят: 1—60% от веса II отверждающего катализатора и 10—50% от кол-ва I анионактивного или неионогенного эмульгатора. Обрабатываемый материал пропитывают указанной композицией (обычно на плюсовке) и затем одновременно или последовательно высушивают и проводят термич. обработку при т-ре > 80°. Пример. Для получения I 25 вес. ч. октадецилтрихлорсилана гидролизуют при энергичном перемешивании в р-ре 6,2 ч. NaOH в 370 ч. ледяной воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и осушают на вакуум-фильтре. 12 ч. полученного продукта, 40 ч. 80%-ного р-ра мономера триметокситриметилолмеламина и 4 ч. 25%-ного эмульгатора «аэрозоль ОТ» (диоктилсульфосукцинат Na) тщательно перемешивают, после чего 28 ч. такой смеси разбавляют 170 ч. воды, к которой добавляют 2 ч. катализатора $(NH_4)_2SO_4$. Такой смесью обрабатывают хлопчатобумажную ткань с расчетом осадить на ней 3% силантриола и 8% меламиновой смолы. В результате получают пропитку, прочную к стирке и хим. чистке. С. Светов

9П609. Повышение жесткости изделий из волокон на основе полиэтилентерефталата. Cox Richard. Improvements in and relating to the stiffening of polyethylene terephthalate fabrics. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 834312, 4.05.60.—Процесс придания жесткости изделиям из волокон на основе полиэтилентерефталата включает обработку изделий водн. р-ром NaOH, KOH, гидроокисей щел.-зем. металлов, NH_4OH или водорастворимых основных солей щел. металлов, или этаноламина, промывку водой, обработку метилированным меламинформальдегидным или мочевиноформальдегидным форконденсатом, сушку и термообработку при т-ре 200—220° в течение > 20 сек. Пример. Промытую ткань из волокна на основе полиэтилентерефталата обрабатывают 30 сек. кипящим водн. 3%-ным р-ром NaOH, затем погружают на короткое время в воду, промывают разб. р-ром CH_3COOH, затем водой и сушат. Обработанную ткань погружают в 22%-ный р-р форконденсата метилированной меламинформальдегидной смолы, содержащей 0,2% NH_4Cl. Высушенную ткань подвергают термич. обработке при 200° в течение 3 мин. Обработанная ткань имеет устойчивую к стирке жесткость. Х. Виллемсон

См. также: Теплота взаимодействия хлопка с водой 9Р9; анализ смесей волокон 9П368. Действие света на аминокислоты 9С136. Испытание нитей на растяжение

9П366. Кислотостойкие ткани 9П369. Удаление ворсинок с пряжи из волокон ПВХ 9П406; Термич. обработка волокон из поливинилового сп. 9П362. Повышение термо- и светостойкости полиамидных волокон 9П355, 9П390. Новые красители 9Л199, 9Л200. Крашение металлсодержащими красителями 9Л211, 9Л213. Полиакриловые к-ты в отделке тканей 9П354. Оптич. осветлители 9Л205, 9Л227—9Л229

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

9П610. **Значение кожи из свиного сырья.** Kaplan Jaromír. Hodnota vepřovicových usní. «Kožařství» 1960, 10, № 10, 2 (обл.), 291 (чешск.).—С 1950 г. началось широкое применение свиных кож для произ-ва обуви, кожгалантереи и перчаток, что оказалось очень выгодным экономически. За этот период много уделялось внимания технологии произ-ва этой кожи, но качество кожи все время ухудшалось, так как не обращали внимания на условия выращивания свиней. Поэтому постепенно перешли на произ-во подкладочной кожи из свиного сырья. Из опыта, накопленного за это время, можно сделать несколько обобщений: нерационально изменять внешний вид, характерный для свиной кожи (мерею лицевого слоя), необходима тщательная сортировка шкур по назначению перед их обработкой, хорошие шкуры можно использовать для изготовления галантерейных кож с применением анилинового крашения. Ф. Нарина

9П611. **Появление красных пятен на голье в производстве хромовых кож.** Orlita Alois. Červenání chromočiněné holiny. «Kožařství», 1960, 10, № 10, 298—299 (чешск.).—В кожевенной пром-сти происходит накапливание сырья, требующего длительного хранения. На этих шкурах, особенно в летнее время, появляется плесень, которая образует пигменты. Эти пигменты невозможно затем удалить со шкуры. Проведено бактериологич. исследование для выяснения типа микробов плесени. Из шкуры были выделены микробы, которые выращивали в искусств. условиях. В результате было обнаружено, что этот микроб — *Penicillium aculeatum*. Это подтвердило исследования других авторов. Результаты проверки показали, что кожевенное сырье можно предохранить от действия плесени, если его 2 раза в неделю обрызгивать 0,2—0,4%-ным р-ром пентахлорфенолята натрия. Для этого можно также применять и другие вещества. Ф. Нарина

9П612. **Новые методы обработки в производстве кожи.** Minculescu Aristotel. Noi procedee tehnologice în tăbăcărie. «Ind. uşoara», 1960, 7, № 8, 328—331 (рум.).—Сушка кож для верха обуви при натяжении в расправленном состоянии дает большой экономич эффект (увеличивается выход кожи на площади), но для кож опойка из-за его структуры сушка при наклейке на стекло оказывает отрицательное влияние на качество кожи. Проведены исследования процесса золения. При золении происходят потери кожевого в-ва, что сильно проявляется и при сушке на стекле. Для предупреждения этого явления при дублении применяют более основные соли хрома, что увеличивает наполнение кожи и частично возмещает потери кожевого в-ва. Рекомендуется сокращать продолжительность золения и кол-во извести в зольниках и тем самым сокращать потерю белков дермы. Указаны методы золения опойка, уменьшающие кол-во молочных полос и воротистость в готовой коже. Для золения берут р-ры, содержащие 6—10 *г/л* Na_2S. Приводится методика обработки: отмока мокросоленого сырья в течение 4—5 час. при 30°, после отмоки следуют отжим, намазь смесью Na_2S, NaHS, извести и каолина, сгонка шерсти на машинах, затем золение 16—18 час. в чанах с Na_2S, NaHS и небольшим кол-вом извести, что дает гладкую поверхность кожи и не требует при дублении применения хромовых солей высокой основности. Улучшается качество продукции и увеличивается выход готовой кожи по площади. Хорошие результаты получены при исследовании дубления синтетич. хром-таннидными комплексами, которые проверяли в лабор. условиях и испытывали на кожевенных з-дах РНР. Голье (весом до 35 *кг* в сырье) дубят в чанах этими хром-таннидными комплексами и затем додубливают в барабанах таннидами. Органолептически полученные кожи ничем не отличаются от кож чисто растительного дубления. В связи с внедрением микропористой подошвы и увеличением выпуска обуви сырья для получения верхних обувных кож пока еще не хватает; поэтому сырье развесом > 25 *кг* используют для получения кожи для верха обуви. Приведена методика обработки. Свиные кожи идут в основном для кожевенно-галантерейной пром-сти и для получения кожи типа кона (двоенные кожи с облагороженным лицевым слоем), а также на выработку свиного велюра. При пикелевании применяют новое в-во, которое было синтезировано в научно-исследовательском ин-те кожевенной и резиновой пром-сти РНР. Это в-во дает возможность проводить пикелевание и дубление солями хрома без применения поваренной соли; при этом уменьшается нажор при дублении, соли хрома равномерно распределяются в толще кожи, дубление всегда можно вести при повышенном значении pH, происходит меньший кислотный гидролиз коллагена. Фиксация нажора кожи идет в процессе дубления, что в результате дает полную кожу. Найден способ применения спилка при произ-ве кож из сырья развесом > 25 *кг*. Из спилка изготовляют лаковую кожу; крокодиловую кожу получают при спец. дублении спилка, делающим спилок нетяглистым. Затем кожу шлифуют и отделывают. Она очень хорошо прессуется. Внедрены лаковые покрытия на основе диизоцианатов. Разработан метод получения многоцветной кожи. Изготовляют спилок с античным эффектом. Это — способ получения совершенно нового вида кожи из спилка. Спилок перерабатывают также на подкладку и кожу для домашней обуви хром-синтанным способом дубления. Ф. Нарина

9П613. **Обезволашивание шкур ферментами из проросшего «Ragi» (*Eleusine coracana*) в производстве кожи.** Bose S. M., Madhavakrishna W., Das B. M. A process of unhairing skins and hides by enzymes from germinated «Ragi» (*Eleusine coracana*) for the manufacture of leather. «Bull. Centr. Leather Res. Inst.», 1960, 6, № 12, 590—592 (англ.).—Рассмотрен метод ферментативного обезволашивания шкур в произ-ве легких и тяжелых кож с помощью ферментов, извлеченных из проросших зерен проса («Ragi»), культивируемого в Индии. Одновременно происходит мягчение шкур. Шерсть при этом получается чистой и неповрежденной. Описан метод получения из предварительно разбухших в воде и затем проросших в определенных условиях зерен ферментативного экстракта. Процесс ферментативного обезволашивания рекомендуется производить при периодических переборках шкур в жидкости при 26—32°. pH жидкости доводят уксусной к-той до 4—5. Кол-во экстракта, изготовленного из 0,45 *кг* сухих зерен «Ragi», достаточно для обезволашивания 2,25 *кг* шкуры (считая на вес после отмоки). В экстракте перед применением растворяют 5% (от веса шкур после отмоки) поваренной соли. Длительность процесса обезволашивания и мягчения 3—4 дня. Ускорение процесса достигается повышением т-ры. Голье после обезволашивания мездрят, чистят, а в случае необходимости пикелюют и в дальнейшем обрабатывают так, как обычно. Этим способом были выработаны лайковая и перчаточная кожи, шевро, а также различные верхние обувные кожи хромового и

растительного дубления из шкур буйвола, опойка, козлины. В произ-ве овчины возможно основную массу шерсти удалить предварительно ферментативным способом, а подшерсток — обычным золением. В этом случае ферментативный препарат, изготовленный из 0,45 *кг* сухих зерен «Ragi» достаточен для обезволашивания ~11,25 *кг* овечьих шкур. А. Шапиро

9П614. **Применение протеолитических ферментов для мягчения голья.** Sato Y., Inagaki K., Kubo H., Fuzita S., Uchitomi M., Matushita T. «Нихон хикаку гидзюцу кёкайси, Bull. Japan. Assoc. Leather Technol.», 1959, 5, № 1, 48—52 (японск.).—Изучали процесс мягчения голья при изменении кол-ва ферментативного препарата (*streptomyces*) во вращающейся аппаратуре. Для ускорения процесса голье подвергали предварительной обработке поваренной солью, а также к-той. Установлено, что применение указанного препарата не изменяет продолжительности процесса мягчения по сравнению с ранее использовавшимися препаратами. Применение этого препарата для мягчения коллагена не вполне рационально вследствие его слишком большого разрушающего действия, которое в ~2 раза превосходит разрушающее действие конц. препарата панкреатина. Следовательно, изучаемый препарат может применяться лишь в незначительных кол-вах. При использовании этого препарата с эффективностью 2,2 получили блестящую поверхность голья, которую нельзя получить при уменьшении эффективности до 0,07. Результаты опытов показывают, что ферментативные препараты дают возможность получить несколько бо́льшую степень удлинения и меньшее сопротивление разрыву, чем ранее применявшиеся препараты без использования фермента. Установлено, что смешивая в различных соотношениях фермент и обеззоливающую соль, можно получить препарат, пригодный для различных целей. Ю. Жмакин

9П615. **Термодинамические параметры реакций дубления.** Микаэлян И. И., Михайлов А. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 2, 42—54.—Для определения термодинамич. параметров, характеризующих процесс дубления использовали метод расчета равновесия гетерог. систем. Интенсивность взаимодействия дубителя с белком характеризуется разностью хим. потенциалов дубителя в стандартном состоянии в р-ре($\mu^0_{ф.р.}$) и в фазе белка ($\mu^0_{ф.б.}$). Расчет производили по ф-ле $-(\mu^0_{ф.б.}-\mu^0_{ф.р.}) = -\Delta\mu^0 = RT \ln \gamma_1[D]_{ф.б.}/\gamma_2[D]_{ф.р.}$, где в квадратных скобках представлены конц-ии дубителя в фазе белка и в р-ре, а γ_1 и γ_2 — соответствующие коэф. активности. Так как γ_1 и γ_2 неизвестны, то для дубления при больших жидкостных коэф. условно приняли γ_1 и γ_2 равными единице. Величина $\Delta\mu^0$ количественно характеризует процесс перехода дубителя из стандартного состояния в р-ре в такое же состояние на белке и является мерой сродства дубителя к белку. Эта величина были применена для сопоставления свойств различных дубителей. Знак $\Delta\mu^0$ для всех дубителей отрицательный, что указывает на то, что р-ция дубления должна протекать самопроизвольно. Наибольшим сродством к белкам кожи обладает сульфат хрома, причем сродство тем выше, чем больше основность соли хрома. Наименьшее сродство характерно для анионного хромиоксалатного комплекса. Сродство растительных таннидов к белку имеет промежуточное значение. Величина сродства исследованных дубителей находится в пределах 1,3—4,8 *ккал/моль* и растет с повышением т-ры. По полученным данным были построены графики зависимости $\lg[D]_{ф.б.}/[D]_{ф.р.}$ от обратного значения абс. т-ры ($1/T$). Во всех случаях получена линейная зависимость, что позволило применить к р-ции дубления зависимость константы равновесия от т-ры и рассчитать изменение энтальпии этой р-ции (ΔH^0). Значения ΔH^0 для р-ций дубления коллагена различными дубителями в интервалах т-р 6—25° и 25—40° находятся в пределах 3,0—20 *ккал/моль* и зависят от вида дубителя и т-ры. Знак ΔH положительный, следовательно р-ция дубления эндотермична и повышение т-ры должно увеличивать скорость р-ции, что согласуется с практикой растительного дубления. По величинам сродства и изменения энтальпии определяли третий термодинамич. параметр дубления — изменение энтропии ΔS^0 по ф-ле $\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \cdot T$. Полученные значения ΔS^0 имеют положительный знак. Эти значения тем больше, чем выше дубящий эффект. Рост энтропии системы указывает на уменьшение упорядоченности ее компонентов, что согласуется с рентгеноструктурными данными. О. М.

9П616. **Кислотность системы дубитель — коллаген.** Микаэлян И. И., Михайлов А. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 3, 83—88.—Определяли pH гольевого порошка и pH дубящего р-ра в равновесных системах дубитель — коллаген. Определение pH гольевого порошка производили сурьмяным электродом. Гольевые порошки дубили при различных т-рах (6, 25 и 40°) формальдегидом, сульфатом хрома, анионным хромиоксалатным комплексом и фракциями экстракта квебрахо. По полученным данным рассчитывали разность значений pH (ΔpH) белка и дубящего р-ра при дублении до состояния, близкого к равновесному. Знак ΔpH зависит от характера взаимодействия дубителя с реакционноспособными группами белка и от кол-ва к-ты в системе белок — дубитель — к-та. Величина ΔpH для формальдегидного и анионного хромового дубления отрицательна, а для катионного хромового и растительного дубления положительна. По значениям ΔpH производили расчеты мембранного потенциала, возникающего между белком и дубителем. Величины мембранного потенциала изменяются от 0 до 50 *мв*, имеют различные знаки и зависят от типа дубления. О. М.

9П617. **Исследование механизма дубления. I. Влияние различных дубящих веществ на sumi-пленки.** Kakiyama Hitoo, Kamei Hiroshi. «Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govtc Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo», 1960, 55, № 5, 141—146, 17 (японск.; рез. англ.).—Опыты с пленками sumi были проведены для выяснения механизма взаимодействия дубителей с желатиной. Р-р красителя sumi, содержащий животный клей, наливали на поверхность р-ров дубящих в-в: таннина, таннидов акации, квебрахо, солей железа, алюминия, циркония и хрома. При этом на поверхности р-ра дубителя образовывалась пленка. Растительные танниды даже при небольших конц-иях, придают этим пленкам значительную твердость. Но при pH < 3 твердость пленок на поверхности р-ров таннина и таннидов акации мало изменяется. Соли железа, алюминия и циркония значительно повышают твердость пленок. Во всех случаях твердость пленок повышается с увеличением pH р-ров солей и достигает маскимума при pH, при котором в р-рах начинают появляться осадки. На р-рах хромовых солей твердость пленок не повышается при pH ниже изоэлектрич. точки желатины; выше этой точки твердость пленок повышается, достигая максимума при pH 5,4—5,8. Отсюда следует, что в хромовом дублении большое значение имеет ионизация карбоксильных групп белковых молекул. Н. З.

9П618. **Изучение растворов хромовых солей. Влияние прибавления солей органических кислот к растворам хромовых солей, восстановленных SO_2.** Thampuran K. R. V., Pal B. N. Studies on chrome liquors. Effect of addition of organic salts to SO_2 reduced liquor. «Tanner», 1960, 15, № 2, 50—52 (англ.).—Для получения стандартных р-ров дубящих солей хрома применяют в качестве восстановителя SO_2 и к полученным р-рам прибавляют определенное кол-во органич. к-т или их солей. Изучен вопрос о подборе органич. к-т, условий

их прибавления при дублении и оптимально выгодных кол-в этих к-т. Из маскирующих в-в испытывали тартрат, формиат, фталат, цитрат и ацетат натрия в кол-вах 1/6, 1/5, 1/4, 1/3 и 1/2 моля на 1 моль Cr_2O_3. Эти соли прибавляли в р-ры солей хрома, полученные восстановлением SO_2, до 33%-ной основности, р-ры кипятили с обратным холодильником 30 мин. и выдерживали ~12 час. Затем ими дубили обводненный гольевой порошок. Выдубленные образцы промывали и анализировали. При прибавлении небольших кол-в формиата и фталата несколько увеличивается поглощение солей хрома. Наибольшее поглощение солей хрома получается при добавлении 1/4 моля органич. к-т на 1 моль Cr_2O_3. При увеличении отношения соли органич. к-ты к хрому степень поглощения падает. Прибавление ацетата или тартрата не влияет на поглощение солей хрома гольевым порошком. Цитрат снижает поглощение солей хрома, при этом увеличение отношения кол-ва цитрата к хрому ведет к уменьшению поглощения. Дубление голья проводили путем прибавления маскирующей соли 1) в пикель и 2) в дубящий р-р. Для первой серии опытов в пикельную жидкость добавляли маскирующую соль в кол-ве 0,25 моля на 1 моль Cr_2O_3. Обработанное голье выдерживали в этом же р-ре ~12 час. и затем дубили р-ром солей хрома в кол-ве 3,5% Cr_2O_3 от веса голья. Дубящий р-р добавляли в три приема. В дубящем р-ре голье находилось двое суток. Для второй серии опытов маскирующие соли добавляли в р-ры хромовых солей. Эти р-ры прибавляли к пикелеванному голью порциями. Выдубленные и отделанные кожи анализировали. Кожи, выдубленные с прибавлением фталата, формиата и тартрата, были очень хорошими. Кожи, выдубленные с прибавлением цитрата, имели несколько грубоватый лицевой слой. При добавлении ацетата кожи были жесткими и с плохим лицевым слоем. В общем, кожи, выдубленные с добавлением маскирующих солей в пикель, были лучше, чем кожи, выдубленные р-рами маскированных хромовых солей. Были проведены производственные опыты с применением фталата, формиата и тартрата. В качестве контрольных служили кожи, выдубленные р-ром солей хрома, восстановленных SO_2, без маскирующих солей. Кроме того, было проведено дубление в половинках. Левые половинки дубили с пикелем, к которому были прибавлены маскирующие соли, а для правых половинок маскирующие соли были добавлены в р-ры хромовых солей. Эти производственные опыты подтвердили лабор. выводы. Главными преимуществами применения маскирующих солей являются: быстрота дубления, мягкость лицевого слоя, повышенная полнота кожи. Маскирующие соли полезно применять при хромовом дублении шкур низкого качества. С. Бреслер

9П619. Ускоренное дубление подошвенной кожи экстрактом квебрахо, растворимым на холоду. M a r g u e t C l a u d e. Tannage rapide du cuir a semelle a l'extrait de québracho soluble a froid. «Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir», 1960, 22, № 8, 149—163 (франц.).— Подробно описан метод ускоренного дубления подошвенных кож, применяемый на крупных кожевенных з-дах Аргентины. Дубление производится исключительно бисульфитированным экстрактом квебрахо, дробленым или порошкообразным, растворяющимся на холоду; дубление проводится в одну фазу в р-рах, рециркулирующих в батарее чанов. Цикл обработки сырья и голья в мокрых цехах равен 12—20 дням, в зависимости от т-ры дубильных р-ров. Отмотка производится в подвесном барабане при 6—7 об/мин в течение 24 час. Обезволашивание в барабане продолжается 20 час. После стонки волоса следуют промывка, мездрение и золение в известковых зольниках в течение 24—28 час. Обеззоливание должно быть полным. Оно проводится в барабане на двух ваннах: первая 0,7—0,9% (от веса голья) сульфата аммония, 2 часа вращения, полный слив р-ра; вторая ванна 0,5—1,0% бисульфита натрия, вращение 2 часа. Иногда после обеззоливания проводят слабое мягчение на холоду поджелудочной железой в течение ~12 час. Вследствие применения бисульфита голье после обеззоливания имеет pH ~5,5; его без промывки пускают на заличку. Заличка производится в двух чанах: в р-ре с плотностью 1,5° Bé, 8—12 час.; в р-ре плотностью 3° Bé, 24 часа. Дубление происходит в батарее сообщающихся чанов при конц-ии р-ров 7—9° Bé и естественном pH (4,8—5,6). Р-ры рециркулируют при помощи насоса. Подкрепление соков производят ежедневно, подвешивая мешок с экстрактом в один из чанов. Кожи остаются в чанах без движения до полного продубливания, что достигается за 5 суток при 22° и за 15 суток при 8°, если нет подогрева соков зимой. Чаны чистят один раз в 2—3 года, сливая сока и используя их снова. Объем чана 15 $м^3$. В один чан загружают 75 кож (~2 *т* парного веса). Контроль дубления очень прост, проверяется только плотность соков и прокрас. После дубления в чанах следуют додубливание в барабане 16—20 час. р-рами плотностью 14—15° Bé при жидкостном коэф. 2,5. Вращение барабана периодическое со скоростью 6—8 об/мин. Выдубленные кожи лежат в штабеле 48 час. для фиксации таннидов и обтечки. Механич. отжим кож не применяется. Далее следует наполнение (сульфатом магния, хлористым барием, глюкозой) с одновременным отбеливанием и легким жированием. Требуется, чтобы кожа была светлого тона. Чепракование, если и производится, то в сухом виде после сушилок. Выхода готовой продукции 70—76% от веса голья. Расход экстракта: 55% порошкообразного или 58—60% твердого дробленого. Данный метод всегда дает стандартную кожу, требует малой затраты труда, сокращает потери таннидов до минимума (осадки и плесени не образуются) и является экономически рентабельным. З. Лебедева

9П620. Исследования дубления растительными и синтетическими дубителями. Сообщение III. Влияние солей органических кислот на дубление кожи экстрактом мимозы. H e r f e l d H., S c h m i d t K. Über den Einfluß von Salzen organischer Säuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt. Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen. III. «Leder», 1960, 11, № 5, 105—110 (нем.; рез. англ., франц., исп.).— Добавление солей органич. к-т к экстракту мимозы влияет на величину pH р-ра, на набухание волокон кожи, а также на протекание процесса дубления и свойства кожи. Действие этих солей аналогично действию солей сильных к-т. Исключение составляет только незначительное добавление таких солей при одновременном установлении pH р-ра 3,5, при котором у всех солей одинаково повышается сродство к белку. При повышении кол-ва солей даже в кислой среде сродство к белку снижается. Результаты исследования показали, что добавление солей органич. к-т в продолжение всего процесса дубления не рекомендуется. Такие добавки можно делать перед дублением или в первой стадии процесса дубления для получения мягкой кожи или для повышения диффузии дубителя в кожу. Сообщ. II см. РЖХим, 1960, № 21, 87241. Ф. Нарина

9П621. Новый способ производства жестких кож. K r e m r M i l a n, H r a b o v s k ý V á c l a v. Nový způsob výroby spodkových usní. «Kožařství», 1960, 10, № 10, 296—297 (чешск.).—Указаны недостатки произ-ва жестких кож с применением органич. р-рителей: легкая воспламеняемость р-рителей, неудобство хранения, необходимость регенерации р-рителя. После такой обработки кожа все-таки требует дополнительной обработки естественными дубителями. Приведен новый способ обработки кожи, предложенный в Чехословакии. Голье после золения и сгонки шерсти промывают и подвергают обычному хромированию. Хромированную кожу отжимают и обрабатывают смесью сульфитцеллюлоз-

ного экстракта с моно- или диметилолмочевиной. Смесь готовят плотностью 30° Bé и хромированная кожа вбирает в себя 70% этого дубителя из водн. р-ра. Кожи обрабатывают в течение 24 час., после чего выгружают, отжимают, жируют обычными жирами (по единой методике) с добавлением дубителя в кол-ве ~4% от веса кожи. Расход жира обычный для подошвенной кожи. Дальнейшую обработку ведут по единой методике. Приведены характеристики процессов и свойства обработанных кож, а также показатели готовой кожи. Преимуществами нового способа дубления является то, что отпадает необходимость ввоза растительных дубителей и возможность использования отходов сульфитцеллюлозных щелоков. Подробные результаты будут опубликованы после проведения полузаводского испытания нового способа дубления. Ф. Нарина

9П622. **Влияние различных кислот и солей на процесс додубливания кожи теплыми дубящими растворами.** Herfeld H., Schmidt K. Über den Einfluß verschiedener Säure-Salz-Systeme auf die Hotpit-Ausgerbung. «Leder», 1960, 11, № 9, 222—226 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Предварительно дубленые кожи были подвергнуты дополнительной обработке при повышенных т-ре и конц-ии дубителя в чанах дубильными экстрактами мимозы, квебрахо, дуба и каштана с добавлением солей (сульфата аммония, формиата натрия) и к-т (соляной, муравьиной, молочной и уксусной). Установлено, что добавление солей и к-т (исключая уксусную к-ту или ее соли, повреждающие волокна кожи) не представляет опасности для кожи как в смысле интенсивности связывания таннидов, так и влияния на ее стойкость или отношение к воде. Однако высокое содержание солей в случае дальнейшего использования этих соков для начального дубления является нежелательным, поскольку это ведет к замедлению скорости дубления и оказывают неблагоприятное влияние на выход и намокаемость кожи. А. Шапиро

9П623. **Современные представления о явлениях, происходящих при крашении кожи.** Otto G. Now conceptions actuelles sur les phénomènes intervenant dans la teinture du cuir. «Rev. techn. inds cuir», 1960, 52, № 8, 164—174 (франц.).—Некоторые красители содержат в одной и той же молекуле как основные, так и кислотные группы, но преобладающий характер красителя обусловливается диссоциацией этих групп и pH среды. При преобладании диссоциации кислотных групп изоэлектрич. точка (ИТ) амфотерных красителей колеблется в пределах pH 1—3. Поскольку амфотерные красители для кожи большей частью применяются при pH > 3, то они действуют как анионные красители. Рассмотрены сорбция красителей как функция pH, силы, обусловливающие сродство красителей к волокнам коллагена, взаимодействие анионных красителей с хромовыми комплексами кожи хромового дубления и т. д. Приведена схема, позволяющая установить условия крашения в таких случаях, как крашение кожи нового способа дубления. Поведение ионных красителей в крашении зависит в значительной степени от pH красильной ванны. Если этот pH очень далек от ИТ, то происходит слишком быстрая сорбция красителя, что часто связано с неровностью окраски. Улучшения окраски можно достигнуть приближением pH ванны к ИТ коллагена. Если краситель слишком быстро проникает внутрь кожи, а поверхность последней окрашивается лишь слабо, то надо установить pH ванны, отличающийся от ИТ коллагена. Очень ровное крашение достигается также смещением ИТ окрашиваемой кожи в направлении pH красильной ванны, что может быть достигнуто прибавлением активных неокрашенных ионов, имеющих такой же заряд, как краситель. Фиксация этих ионов кожей уменьшает ее сродство к красителю. Указанные средства для выравнивания крашения имеются в продаже и могут быть использованы также для увеличения сродства к коже красителей, имеющих противоположный заряд. Подобные же меры принимаются для повышения пригодности красителей к окрашиванию хромовой кожи, додубленной анионными таннидами (растительными или синтетическими). Для этого кожу до крашения обрабатывают вспомогательными катионными продуктами. М. Люксембург

9П624. **Возможность применения зубчатого генератора в кожевенной промышленности.** Topa Mieczyslaw. Possibilité d'emploi du générateur denté dans l'industrie du tannage. «Rev. techn. inds cuir», 1960, 52, № 7, 143—148 (франц.).—Обсуждаются условия применения ультразвуковой энергии в некоторых вспомогательных процессах кожевенного произ-ва, напр., в частичной регенерации использованных дубильных р-ров, в эмульгировании жиров и импрегнирующих составов, а также в увеличении дисперсности пигментов, входящих в состав покрывных красок. Трудности внедрения ультразвуковой энергии при проведении этих операций заключаются в отсутствии генераторов простой конструкции и соответствующей производительности. Рассмотрены разные типы генераторов, их преимущества и недостатки; обращено внимание на зубчатый генератор марки Tabin. Этот генератор отличается хорошей производительностью при малом расходе электроэнергии и небольших затратах рабочей силы. Вибрации в этом генераторе неощутимы, так как они амортизируются, и о наличии их можно судить только по получению стойкой эмульсии. Важное преимущество генератора Tabin заключается также в том, что с его помощью можно получать в течение короткого времени эмульсии при т-рах 110 и 160°, напр. эмульсии из расплавленных синтетич. смол и металлич. натрия. О высокой производительности генератора Tabin можно судить по тому, что лабор. тип его позволяет получить за 1 час 240 *л* водн. эмульсии, содержащей 9 *кг* масла. Диаметр частиц масла в этой эмульсии колеблется в пределах 0,15—1,0 μ. Водн. эмульсия олеиновой к-ты, полученная на генераторе Tabin, содержала через 16 час. после приготовления частицы диам. от 1,5 до 1,0 μ при конц-ии 2,3%. Получение очень стабильных эмульсий с помощью ультразвука в лабор. масштабе для нужд кожевенной, фармацевтич. и пищевой пром-стей не представляет затруднений ввиду возможности использования стабилизаторов. М. Люксембург

9П625. **Распределение жира в юфти хромрастительного дубления.** Roll Bernard A. Fatliquor distribution in chrome-vegetable combination-tanned side leather. «J. Amer. Leather Chemists Assoc.», 1960, 55, № 8, 441—451 (англ.).—Кожи для опытов дубили на з-де. Сырье тщательно подбирали; каждая группа состояла из 12 половинок. Все процессы до хромирования кожи проводили совместно. Затем кожи делили на группы и в дальнейшей обработке меняли кол-во растительного дубителя для додубливания от 0 до 40% и тип эмульгатора для жировой эмульсии. В качестве анионного эмульгатора применяли сульфированное копытное масло. Оно содержало 3,1% связанного SO_3, считая на масло с 25% влаги. В качестве катионного и неионогенного эмульгаторов применяли диметилдиалкиламмонийхлорид и эфир алкилфенилполиэтиленгликоля. Первый применяли в кол-ве 0,4%, второй — 0,5%. Кожи жировали 4% копытного масла. Додубленные и жированные образцы исследовали до распиловки и распиливали на 6 слоев и в каждом слое определяли содержание жира. В результате этой работы выяснилось, что отдушистость и органолептич. свойства исследуемой кожи тесно связаны с распределением жира и, особенно, с содержанием жира в третьем слое (при шестислойном анализе). Анионные и неионогенные эмульсии дают лучшее проникновение с увеличением кол-ва экстракта для додубливания. Скорость уве-

личения проникновения является показательной функцией. Жировая эмульсия с катионным эмульгатором дает наименьшие колебания в проникновении независимо от кол-ва экстракта, примененного для додубливания. Можно предположить, что поверхность влажной хромовой кожи заряжена отрицательно и что заряд меняется при додубливании растительным экстрактом. С. Бреслер

9П626. **Сушка хромовых кож в динамическом состоянии.** Сообщ. 2. Хрипин А. Г., Брагинский М. А., Фастовец О. С., Карпухин Г. Г., Терещенко Ф. П., Ливый Г. В. «Изв высш учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 2, 62—70.— Спроектирован и изготовлен испытательный стенд, представляющий собой одну уменьшенную секцию проходного агрегата для сушки хромовых кож в динамич. состоянии. Приведены результаты механич. испытаний стенда. Изложена методика подготовки кож перед сушкой (додубливание синтаном СЛ, обработка эмульсией, пролежка, отжим и поджировка огузков, разводка и укрепление пол и воротков акриловой эмульсией), а также приведена схема технологич. и механич. режимов комплексной сушки, рекомендуемая УкрНИИКП' ом при работе на агрегате для динамической сушки свиных хромовых кож. Дано технико-экономич. обоснование применения агрегатов для комплексной сушки хромовых кож. Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 18, 75936. Д. Горин

9П627. **О производстве свиных кож со сморщенным лицевым слоем.** Fekete Kálmán, Hegedűs Lóránt. A zsugorított barkájú sertésbőrök gyártásáról. «Bőr-és cipőtechn.», 1960, 10, № 5, 145—147 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—На основании литературных данных и опытов автора рассмотрены основные свойства указанной кожи, значение и оптимальные условия отдельных процессов ее произ-ва. При золении хорошие с точки зрения более глубокого разрыхления результаты получаются при добавлении $CaCl_2$ (33 *г/л*). Процесс обеззоливания предпочтительно проводить слабо гидротропными хлоридами (NH_4Cl, HCl), а мягчение — с увеличенным кол-вом мягчителя. Одним из важнейших моментов является процесс хим. обезжиривания после мягчения; эффект мягчения значительно улучшается по сравнению с необезжиренным гольем. В опытах авторов лучшие результаты получены при обезжиривании керосиновой эмульсией с алифатич. спиртом в качестве эмульгатора; додубливание с предварительным пикелеванием (или без него) рекомендуется проводить катионактивными синтанами (напр., «сатиланом-k»); они активируют только поверхность голья, в результате чего улучшается эффект сморщивания. Приведены условия (30—40°, pH 2—3,5) и результаты сморщивания сухим способом и в ванне, условия хромирования, сушки и аппретирования. С. Розенфельд

9П628. **Получение, применение и испытание нигрозина венгерского производства.** Lőrinc Andor, Vermes Lászlóné. Hazai nigrozin előállítása, felhasználása és vizsgálata. «Bőr-és cipőtechn.», 1960, 10, № 4, 104—107 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены результаты лабор. и полузаводских опытов по грунтовке и покрывному крашению кож нигрозином советского, чехословацкого, швейцарского и венгерского произ-ва. Установлено, что в отношении глубины оттенка, нюанса расцветки, глубины проникновения краски, устойчивости окраски к свету, действию к-т и щелочей, а также по аналитич. показателям (влажность, содержание золы, содержание Fe и водонерастворимого остатка) венгерский нигрозин не уступает остальным исследованным продуктам. С. Розенфельд

9П629. **Крашение обуви.** Brugger Frigyes. Cipők javítófestése. «Bőr-és cipőtechn.», 1960, 10, № 5, 153—154 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены составы применяемых для перекрашивания обуви красок на основе казеина («троизеина») (без добавления или с добавлением суспенсии искусств. смол) и нитроцеллюлозы в органич. р-рителях; описан простой метод определения характера отделки кожи, подлежащей перекрашиванию. Для этого кожу протирают белой тканью, смоченной р-ром NH_4OH, а затем ацетоном. В зависимости от результатов определения выбирают способ подготовки кожи к крашению и подходящую краску. С. Розенфельд

9П630. **Комплексометрическое титрование солей хрома с применением этилендиаминотетрауксусной кислоты.** Anantanarayanan S. Complexometric titrations with special reference to chrome-EDTA system. «Bull. Centr. Leather Res. Inst.», 1960, 6, № 12, 595—596 (англ.).—Краткое изложение доклада на технич. семинаре по вопросам комплексометрического титрования. Была принята методика определения хрома с применением редоксона или гидроксиламина в качестве заменителей аскорбиновой к-ты, предусмотренной в оригинальном методе. Было найдено возможным применять этот метод в присутствии соединений шестивалентного хрома. Сравнение существующих методов определения хрома, основанных на окислении 3-валентного хрома в 6-валентный, показало, что стандартный метод с применением этилендиаминотетрауксусной к-ты (I) является лучшим, поскольку конечная точка при титровании более отчетлива. Определению не мешает наличие таких солей, как оксалаты, формиаты, цитраты, тартраты. Можно производить спектрофотометрическое определение при длине волны 395 *мμ*. Изучено влияние добавления двунатриевой соли I к основным солям хрома. Добавление соли I в молярном соотношении 1 : 1 вызывает образование растворимого фиолетового комплекса и нерастворимого комплекса (в осадке), имеющего зеленоватый оттенок и содержащего азот. Была предложена молекулярная структурная ф-ла осажденного комплекса. Было изучено влияние основности соли хрома (при старении и без него) на образование осадка. Найдено, что pH жидкости не влияет на образование осадка. Изучалось также влияние спирта, этиленгликоля и ацетона на образование осадка. А. Шапиро

9П631. **Результаты химического анализа и физических испытаний современных подошвенных кож.** Сугано Эйдзиро, Нисияма Ивао, Тай Митиаки. «Нихон хикаку гидзюцу кёкайси, Bull. Japan. Assoc. Leather Technol.», 1959, 5, № 1, 42—47 (японск.).— Проводили исследования подошвенных кож, выпускаемых 13 японскими компаниями. Результаты проведенных опытов показывают, что за последнее время имеются тенденции к произ-ву мягких эластичных подошвенных кож, у которых наблюдается уменьшение предела прочности при растяжении, уменьшение т-ры сваривания, увеличение содержания жиров и растворимых компонентов. Влагоемкость и водоотталкивающие свойства этих кож найдены хорошими. По показателям хим. анализа 40% кож и по показателям физ. испытаний 50% исследованных кож не соответствуют японским промышленным стандартам. Ю. Жмакин

9П632. **Влияние топографического участка и направления вырезки образцов на результаты механических испытаний кож для верха обуви.** Maeser Mieth. The effect of hide location and cutting direction on the tensile properties of upper leathers. «J. Amer. Leather Chemists Assoc.», 1960, 55, № 9, 501—530 (англ.).—Исследовали предел прочности при растяжении, удлинение при разрыве, сопротивление растяжению при низких и высоких нагрузках образцов, вырезанных из различных мест, расположенных параллельно и перпендикулярно хребту кожи, одной и той же кожи, а также различных кож. Полученные результаты показали, что механич. свойства меняются в зависимости от положения образца в коже по определенной закономерности, общей для всех шкур рогатого

скота, независимо от возраста, пола или размера животного, с которого была снята шкура, а также от метода дубления. Закономерности механич. свойств образцов, вырезанных перпендикулярно и параллельно хребту различаются между собой. Результаты исследований показали, что предел прочности при растяжении и сопротивление растяжению при высоких нагрузках подчиняются одной определенной закономерности, а сопротивление растяжению при низких нагрузках и растяжение при разрыве подчиняются другой более сложной зависимости. При этих исследованиях был использован метод отбора образцов, указывающий направление, по которому следует вырезать образцы, чтобы значения предела прочности при растяжении или других исследованных механич. свойств оказались макс. или минимальными. С. Бреслер

9П633. К вопросу об изучении состава сумаха. Durio E., Catino A., Oddone A. Contributo alla conoscenza dei componenti il sommacco. Nota 3. «Cúoio, pelli, mater. conc.», 1960, **36**, № 4, 296—308 (итал.).—Оптические свойства сырья и выделанной кожи изучались рядом авторов с целью установления возможной связи между ними и физ.-хим. характеристиками кожи, представляющими интерес с практич. точки зрения. После обзора работ по этому вопросу рассматривается физ. строение кожи. Детально описана теория двойного лучепреломления Винера. Испытание образцов кожи, дубленой экстрактом сумаха, проводили с помощью поляризационного микроскопа при 200-кратном увеличении; приводится ф-ла расчета величины двойного лучепреломления. Приведены эксперим. данные по изучению образцов кожи, дубленой экстрактом сумаха и ε- и η-фракциями этого дубителя, и недубленых образцов. Максим. дубящей способностью обладает η-фракция. Недубленое голье показывает слабое двойное лучепреломление. Кожа, дубленая экстрактом сумаха, имеет низкое отрицательное двойное лучепреломление; кожа, дубленая фракциями ε и η, не показывает явления обращения двойного лучепреломления. Л. Голомб

9П634. Наличие ионов магния и алюминия в технических экстрактах сумаха. Heidemann E., Kröll H. Das Vorkommen von Magnesium und Aluminiumionen in technischen Sumachextrakten. «Leder», 1960, **11**, № 8, 201—205 (нем.; рез. франц., исп., англ.).—Ионы магния и алюминия содержатся в листьях сумаха и при экстрагировании дубителей частично переходят в р-р. Поэтому технич. сумаховые экстракты содержат ионы магния и в незначительном кол-ве ионы алюминия. В зависимости от происхождения сумаха кол-во Mg^{2+} колеблется в пределах 4,87—11,68% (в золе), а кол-во Al^{3+} в пределах 0,61—0,85% (в золе). Катионы Mg^{2+} и Al^{3+} вызывают выпадение хлопьевидного осадка при нейтр-ции сумахового экстракта при pH 6,5—8,0, что свойственно только этому виду дубителя. При этом осадок содержит также и некоторое кол-во таннидов, увлеченных гидроокисями при их выпадении. Ионы алюминия служат причиной частичного повторного растворения осадка при pH > 8. При сильном разбавлении натурального сумахового экстракта (20—25° Bé) также выпадают осадки, содержащие преимущественно органич. в-ва, которые частично адсорбировали те же катионы Mg^{2+} и Al^{3+}, но в другом соотношении. В данном случае причиной выпадения осадка в первую очередь являются органич. компоненты экстракта. Фракционированием экстракта спиртом или ацетоном можно удалить металлич. загрязнения. Нерастворимый осадок содержит помимо соединений Mg и Al главным образом недубящие в-ва полисахаридного типа (растительные слизи и пр.). Обсуждены с точки зрения физиологии растений причины наличия в листьях сумаха Mg и Al. В частности установлено, что содержание Mg в растении во многом зависит от типа почвы и что особенно высоко оно в листьях. По этой причине Mg отсутствует в экстрактах из древесины, коры и плодов. А. Шапиро

9П635. Выделение глюкозидов из миробалана. Rao J. B., Sastry K. N. S. Isolation of a glucoside from myrobalans, «Bull. Centr. Leather Res. Inst.», 1960, **6**, № 12, 593 (англ.).—Исследовали этилацетатный экстракт из свежего миробалана (*Terminalia chebula*), содержащий 97,76% таннидов и 2,32% нетаннидов. Из экстракта, разбавленного водой (1 : 6), при длительном хранении при ~20° выделялся кристаллич. (игольчатый) осадок, разлагающийся при 230°. Результаты элементарного анализа этих кристаллов: С 44,20%, Н 6,20%, О 49,60%. Предложена молекулярная ф-ла $C_{13}H_{22}O_{11}$. Спектральные исследования в ИК- и УФ-областях и другие методы подтвердили глюкозидный характер осадка. А. Шапиро

9П636. Выделение сахарозы из коры растения babul. Rao J. B., Sastry K. N. S. Isolation of sucrose from babul bark. «Bull. Centr. Leather Res. Inst.», 1960, **6**, № 11, 528—529 (англ.).—Из внутренних и наружных частей коры акации (*Acacia aralica* Willd были получены водн. экстракты. Сухие экстракты были очищены метиловым и этиловым спиртами. Из р-ра экстракта внутренней части коры в метоловом спирте был получен белый кристаллич осадок. Элементарный анализ, рентгеноскопич. исследование и т-ра плавления кристаллов, показали, что они представляют собой сахарозу, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Нахождение сахарозы во внутренней части коры акации представляет значительный интерес, поскольку в литературе имеются сведения, что сахара играют роль в образовании таннидов. И. Этингоф

9П637. Качество дубильных экстрактов. Mora Henriette. Calitatea extractelor tanante. «Ind. ușoara», 1960, **7**, № 2, 48—52 (рум.; рез. русск., нем. франц., англ.).—Отмечено, что методы качеств. оценки дубильных экстрактов, применяемые в настоящее время, не удовлетворяют требованиям кожевенной пром-сти. Предложено проводить качеств. изучение полуфабрикатов, вырабатываемых из таких дубильных экстрактов, с применением показателей, предложенных советскими исследователями (показатель формирования, объемного рандемана и др.). Из резюме автора

9П638. Хроматографические методы определения фенолов. Сообщение II. Strachota Jaroslav, Kolar Joroslav. Kromatografske metode odredivanja fenola. II. «Koža i obuca», 1960, **9**, № 3, 67—71 (сербохорв.; рез. англ., франц., нем.).—Кратко описаны принципы хроматографии на колонках и приведена классификация хроматографич. методов анализа. Описаны свойства различных сорбентов, полярных и неполярных, способы их подготовки для анализа и возможности применения. Рассмотрен вопрос о правильном выборе сорбентов и р-рителей сообразно их активности и задачам анализа. Указана возможность проявления бесцветных составных частей анализируемых в-в. Описаны способы приготовления хроматографич. колонок и их формы. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 3П575. З. Лебедева

9П639. Структура ароматических сульфонов. Tamásovics Géza. Aromás szulfonok szerkezeti kérdései. «Bőr- és cipőtechn.», 1960, **10**, № 4, 107—109 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Рассмотрены свойства и преимущества синтанов на основе сульфонов, а также применение этих синтанов. На примере двух соединений — 4,4′-диоксидифенилсульфона и 4,4′-диоксидифенилметана — обсуждается зависимость между электронной структурой (присутствие в первом соединении двух полярных групп SO_2 и OH, во втором только одной) и дубящими свойствами синтанов. С. Розенфельд

9П640. Применение отходов кожевенного производства для получения желатины и клея.— Utilization

of tannery waste for gelatine and glue production. «Res. and Ind.», 1960, 5, № 8, 239—241 (англ.).—Кратко описан процесс получения желатины. Указано, что дополнительным источником сырья для получения желатины в Индии могут служить кости. В связи с этим рассмотрены два метода получения желатины из костей: щелочной (с применением золения) и кислый. Рассмотрено также получение желатины и клея из мездры. Приведены показатели физ. свойств разных видов желатины, в частности данные о вязкости и прочности галлерт. С. Бреслер

9П641. **Новые виды искусственной подошвы.** Hercegh Imre. Új műanyagtalpfajták. «Bőr-és cipőtechn.», 1960, 10, № 5, 147—149 (венг.).—Приведены физ.-мех. характеристики искусств. подошвенной кожи, выпускаемой пром-стью ФРГ, и предварительные результаты опытов, проведенных на ряде венгерских предприятий по изготовлению аналогичного (по виду и качеству) материала на основе бутадиен-стирольного сополимера. Первые опытные образцы такой подошвы еще во многом уступают продукции ФРГ (напр., прочность на разрыв только 0,65 *кг/мм²*, меньшая износоустойчивость и т. д.), главным образом в отношении отделки. Обнадеживающие результаты в области отделки получены с применением для крашения искусств. подошвы препарата «Неофлекс» (сополимер казеина и капролактама) и глифталевой смолы для лакировки. С. Розенфельд

9П642. **Влияние состава растворяющей смеси на механизм образования полиамидных пленок.** Касьянова А. А., Павлов С. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. лёгк. пром-сти», 1960, № 4, 25—30.—Рассмотрен процесс образования пленок из р-ров полиамидов. Для исследования применяли полиамид АК 60/40. В качестве р-рителей взяты муравьиная к-та (85%-ная), этиловый спирт (95%-ный) и смесь диоксана с водой (60 : 40 вес. ч.). Конц-ия р-ров составляла 20 вес.%. Пленки формовали при 20 и 90° и подвергали испытанию на динамометре Поляни через 5—6 дней после их получения. Результаты показали влияние условий формирования пленок полиамида на их механич. свойства. Наилучшие результаты были получены для пленок, отлитых из р-ров в муравьиной к-те. Эти р-ры не мутнеют даже при очень длительном хранении при ~20°. Пленки, полученные из этих р-ров при 20 и 90°, имеют одинаковые механич. свойства. Смесь диоксана с водой растворяет полиамид только при 95—98° и дает рыхлую пленку с микропористой структурой. В произ-ве искусств. кожи играют большую роль устойчивость и конц-ия р-ров полимера, условия пленкообразования, толщина наносимой пленки полимера, число штрихов. Л. Носова

9П643. **Модифицирование полиамида соединениями хрома. Сообщ. 3. Механические свойства полиамида, совмещенного с янтарнокислыми комплексами хрома.** Павлов Н. Н., Арбузов Г. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 3, 31—39.—Получены полиамидные пленки, совмещенные с янтарнокислыми комплексами хрома, содержащими различные кол-ва сукцинат-иона на 1 *г-атом* хрома. Полученные пленки подвергали механич. испытаниям в воздушно-сухом состоянии, после набухания в воде (1 сутки) и после обработки водой (7 суток, из них 20 час. на болталке). Механич. испытания пленок, содержащих 3,8% сукцината калия, показали, что в отсутствие хрома сукцинат не оказывает влияния на свойства полиамида. Установлена возможность значительного изменения механич. свойств полиамида с помощью добавок янтарнокислых комплексов хрома. Показано, что процесс увеличения степени кристалличности во времени для полиамидных пленок может быть подавлен присутствием соединений трехвалентного хрома. Соединения трехвалентного хрома при введении их в полиамиды АК 60/40, 548 и ультрамид 1 С вызывают резкое изменение механич. свойств полимеров, выражающееся в повышении мягкости и эластичности их пленок. При этом наряду со снижением модуля упругости таких пленок растет их удельный объем, что приводит к незначительному уменьшению абсолютных разрывных усилий для пленок модифицированного полиамида по сравнению с разрывными усилиями для пленок исходного полиамида. Высказано предположение, что модифицирующий эффект зависит как от величины, так и от кол-ва комплексов хрома, введенных в единицу объема полиамида, причем эта зависимость определяется характером упаковки пачек цепей макромолекул полиамида. Сообщение 2 см. РЖХим, 1961, 3П578. Д. Горин

9П644. **Применение полиэтилена в производстве искусственной кожи.** Зайончковский А. Д., Алексеенко В. И., Бернштейн М. Х., Ябко Я. М., Кириенко Н. В. «Кожевенно-обувн. пром-сть», 1960, № 7, 14—18.—Для изготовления искусственной кожи (ИК) на волокнистой основе в виде прочесов волокна, а также тканей целесообразно применять несовместимые полимеры, обладающие различными адгезионными и иными свойствами. При этом отдельные волокнистые элементы структуры ИК, по-видимому, прочно скрепляются лишь в отдельных, равномерно распределенных точках, что обеспечивает известную подвижность системы. Проведенные исследования показали, что применяя в качестве проклейки пленки из регенерата (или резиновую смесь) с добавкой 20—25% (от веса смеси) полиэтилена можно изготовить ИК на волокнистой основе с хорошими физ.-мех. свойствами. Добавление полиэтилена увеличивает пропитывающую способность смеси и придает ИК необходимое сочетание упруго-пластич. свойств. При этом, изменяя дозировку полиэтилена, можно регулировать соотношение упругих и пластич. свойств. Применение полиэтилена при изготовлении резины подошвенных типов по сравнению с ИК, полученной при добавлении других смол (СКС-85, полистирол и др.), способствует значительному повышению твердости, прочности, сопротивления истиранию, придает ИК кожеподобный вид. Д. Горин

9П645. **Обработка шкур дисперсиями смол.** Cole Grahame Henry Thomas, Guest Dorothy Joyce. Treatment of hides and skins with resin dispersions. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 224342, 13.10.59.—Для наполнения и дубления кожи предложены некоторые дисперсии смол. В результате такой обработки кожа получается полной, окрашиваемой в светлый цвет и обладающей хорошими свойствами. Это достигается обработкой голья водн. дисперсией твердого водонерастворимого сополимера эфира метакриловой к-ты и способного к полимеризации альдегида или его производного. В качестве эфиров метакриловой к-ты предложены этиловый, пропиловый или метиловый эфиры. Из полимеризуемых альдегидов можно применять кротоновый альдегид, акролеин, метакролеин и их производные, напр., ацеталь акролеина и др. Сополимеры могут также содержать небольшие кол-ва других полимеризуемых в-в, напр., акриловую к-ту, амиды или нитрилы. Содержание полимеризуемого альдегида или его производных может составлять 20% (предпочтительно 2—10%) от веса сополимера. Водн. дисперсии сополимеров приготовляют обычным способом. Можно также добавлять к дисперсии сополимера стабилизаторы, диспергаторы и другие вспомогательные в-ва. Установлено, что для максимального поглощения сополимеров гольем до наполнения должно иметь pH 7,5—8,5. После полного проникновения сополимеров в голье производят гидролиз сополимера с освобождением альдегидных групп при pH $< 4,0$ или $> 9,0$. Обработку дисперсиями сополимера можно проводить в барабане, чане или баркасе. Наполнение и дуб-

ление производят в одну операцию. Получается кожа полностью продубленная, достаточно наполненная, светлая и поддающаяся крашению. Примеры. Смесь 0,18 ч. углекислого натрия, 1,2 ч. водн. пасты, содержащей 30% олеилсульфата натрия, 0,7 ч. водн. р-ра, содержащего 50% ализаринового масла, и 88 ч. воды нагревают до 86°. К этой смеси одновременно прибавляют при перемешивании в течение 75 мин. а) р-р 0,15 ч. персульфата аммония в 13 ч. воды и б) смесь 45 ч. метилметакрилата и 5 ч. ацеталя акролеина. Т-ру смеси поддерживают в течение этого периода на уровне 86—88°. После последней добавки т-ру 90° поддерживают еще 30 мин. Дисперсию охлаждают и разбавляют водой до содержания 20% сухого остатка. Все подготовительные к дублению операции до мягчения производят как обычно. Мягченое голье промывают и приводят к pH 7,5—8,5 осторожным прибавлением к-ты. В таком состоянии голье обрабатывают в барабане 400% холодной воды и 250% водн. 20%-ной дисперсией сополимеров метилметакрилата и ацеталя акролеина, приготовленного так, как указано выше. После полного прокраса голья полимером освобождают формальдегид прибавлением уксусной или молочной к-ты до получения pH голья и жидкости < 4,0; дубление в барабане продолжают еще 2 часа. Опоек, изготовленный по этой методике, полностью выдублен, является полным и равномерным по плотности и хорошо подготовлен к крашению и отделке обычным способом.

М. Люксембург

9П646. Способ обработки кожи и применение полученной кожи. Procédé de traitement des cuirs et peaux et applications des cuirs et peaux ainsi traités. [Daniel-Max Jacquin]. Франц. пат. 1217888, 6.05.60.—Предлагается методика обработки овчины для защитной одежды противопожарной службы и других огнеопасных профессий. Голье обезволивают смесью органич. к-т, обладающих буферным действием, мягчат и хромируют, оставляют для пролежки 4—5 дней, додубливают синтанами, жируют сульфированным жиром, не вызывающим потемнения кожи, и отбеливают щавелевой к-той в присутствии окиси титана. Затем кожу пропитывают р-ром найлона в соответствующем р-рителе и гидрофобным силиконовым маслом. Обработанная таким образом кожа имеет белый цвет, не пропускает воду (но ее можно мыть водой) и не воспламеняется. В качестве наилучших материалов для произ-ва кожи по данной методике рекомендуются для каждого процесса спец. фирменные препараты. **З. Лебедева**

9П647. Способ производства дубителя. Kotásek Zdeněk, Strachora Jaroslav. Způsob výroby tříslin. Чехосл. пат. 92324, 15.10.59.—Способ произ-ва дубителя состоит в том, что осадки дубителя, нерастворимые в воде, обрабатывают сульфитными щелоками, очищенными от катионов (напр., с помощью ионообменных смол), при 80—120° и давлении до 10 *атм*. Для произ-ва дубителей используют осадки, образующиеся при экстракции дубильных материалов, а также осадки, образующиеся из растительных дубителей при дублении кожи. Пример. 2 ч. осадка, полученного на отстойнике или центрифугированием из р-ра дубового экстракта, содержащего 30% сухого остатка, и 1 ч. сульфитного щелока, содержащего также 30% сухого остатка, смешивают в смесителе и помещают в автоклав, где нагревают при перемешивании до 115° и выдерживают при этой т-ре в течение 6 час. Полученный дубитель образует прозрачные р-ры в воде и этаноле; эти темнокоричневые р-ры, интенсивно окрашивающие желатину, имеют низкую вязкость. 1 ч. осадка, осевшего в чане после дубления кожи смесью экстрактов елового, квебрахо, мимозы, каштана и дуба, содержащей 25% сухого остатка, смешивают с 1 ч. сульфитного щелока, содержащего 30% сухого остатка, и смесь загружают в автоклав, где медленно нагревают до 120° и выдерживают при перемешивании в течение 5 час. Получают дубитель, аналогичный по качеству предыдущему.

Ф. Нарина

9П648. Способ стерилизации сухого клея. Kučera Eduard, Šácha František, Střelba František. Způsob sterilizace suchého klihu. Чехосл. пат. 93078, 15.12.59.—Предложен способ стерилизации клея с содержанием влаги до 17% или желатины с содержанием влаги до 15% ионизирующим облучением дозой, не приводящей к непосредственному уничтожению микробов. Желатину облучают дозой < 2 М рентгенов лучше всего 0,08—0,1 М рентгенов, после чего оставляют на 3 месяца, в течение которых погибают все микробы. Пример. Костный клей, содержащий более 30 тыс. микробов в 1 *г*, после 48 час. культивации становится совершенно жидким. Этот клей облучали в рубашке атомного реактора дозой 0,08—0,1 М рентгенов. После облучения в 1 *г* клея найдено 1900 микробов; полное превращение клея в жидкость наступает после 4 дней культивации. После 3 месяцев хранения в 1 *г* клея имелось 90 микробов и после 5 дней культивации жидкой становилась только 1/10 часть поверхности. После 6 месяцев хранения в 1 *г* клея находилось 70 микробов и после 5 дней культивации насчитано 47 малых жидких точек в 1 *г*. После 9 месяцев — 60 микробов и 24 точки в 1 *г*. После 12 месяцев хранения характерные микробы не появлялись вообще и было найдено 22 жидкие точки в 1 *г*. После годового хранения в нормальных условиях качество клея значительно улучшилось.

Ф. Нарина

9П649. Нетканый материал, импрегнированный пенопластом. Gailord Norman Grant. Non-woven fabric impregnated with a foamed plastic. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2917405, 15.12.59.—Заменители кожи, отличающиеся прочностью, износоустойчивостью, легкой окрашиваемостью и гибкостью при низкой т-ре, имеют ряд недостатков, напр. непроницаемость для паров воды (не «дышат») и «ощупь», нехарактерную для натуральных волокнистых материалов. Настоящее изобретение позволяет сочетать положительные свойства полимерных материалов с требованиями «комфорта». Предложен материал, представляющий собой нетканый волокнистый мат, импрегнированный пластифицированным поливинилхлоридом (ППВХ), имеющим ячеистую структуру. Ячеистая структура ППВХ составляет примерно 50—90% от общего веса материала и содержит большое кол-во мелких пустот, образовавшихся от разрушения порообразователей, включенных в смолу. Метод изготовления этого материала состоит в импрегнировании волокнистого мата ППВХ, содержащим порообразователи, нагревании мата для образования пустот в смоле и уплотнении пластины, пока она еще частично сохранила пластичность. Кол-во ППВХ в ~1—9 раз больше веса нетканого волокнистого мата. Поливинилхлорид применяют в виде порошка, диспергированного в жидком пластификаторе. На 100 вес. ч. поливинилхлорида берут 20—200 (лучше 60—150) ч. пластификатора и 3—25 ч. порообразователя. К ППВХ можно добавлять небольшие кол-ва стабилизатора и пигмента. В качестве стабилизатора применяют бариевые и кадмиевые соли жирных к-т с длинной углеводородной цепочкой, напр. лауриновой, капроновой и др. Для повышения прочности нетканый волокнистый мат до импрегнирования уплотняют пропусканием между двумя нагреваемыми валами или прессуют на нагреваемых плитах. Для получения мата можно применять различные волокна, как натуральные, так и синтетические, напр. найлоновые, регенерированные целлюлозные, хлопок и шерсть. Предпочтительны волокна ⩽5 *денье* длиной 13—100 *мм*. Для импрегнирования мат кладут на пленку из ППВХ и прессуют, вдавливая ее в мат. Можно также впрессовать мат между двумя слоями ППВХ. Импрегнирование мата должно быть сквозным. Могут быть

применены и другие методы импрегнирования, напр., обрызгивание или окунание мата в р-р пластифицированной смолы. После импрегнирования мат нагревают для разрушения порообразователя и растворения поливинилхлорида в пластификаторе. Для этого требуется т-ра 150—230°, предпочтительно 155—210°, в продолжении 5—60 мин. Мат, импрегнированный ППВХ, обычно нагревают под прессом при давл. ⩾21 *кг/см*², но можно нагревать и без прессования. Прессование между горячими плитами облегчает прогрев, но уменьшает толщину и уплотняет структуру материала. После нагрева пласт охлаждают и вновь прессуют, пока он сохраняет пластичность. В этом процессе окончательно регулируют плотность, толщину и пористость материала. Пористость материала, измеряемая паропроницаемостью, должна быть ⩾850 *г* в 1 час с площади 100 *м*² (предпочтительно 1000—15 000 *г* в 1 час). При окончательной отделке можно нанести на материал рисунок, пользуясь мерейной плитой. Получаемый материал не ломается при низких т-рах, плотен, износоустойчив, гибок, приятен на ощупь и «дышит». Пример. Изготовляют поливинилхлоридный пластизоль смешением на трехвалковой краскотерной машине следующих составных частей (в вес. ч.): поливинилхлорид «Геон» 121 100, пластификаторы — окисленное соевого масло «Параплекс» 50, ди-(2-этилгексил)-фталат 50, порообразователи — маслорастворимые сульфированные нефтяные продукты 3, N,N′-диметил-N,N′-динитрозотерефталамид 10, пигмент 10, молотый древесно-целлюлозный наполнитель 10. Пленку из этого пластизоля толщиной 0,56 *мм* накладывают на слой стеклоткани с покрытием из политетрафторэтилена, уложенный на стальную плиту. Отдельно приготовляют уплотненный мат весом 135 *г/м*². Для этого уплотняют рыхлый войлок из полиэтилентерефталатного волокна 3 *денье* длиной 38 *мм*. Этот мат, слой стеклоткани, покрытой политетрафторэтиленом, и вторую стальную плиту помещают последовательно на приготовленный ранее слой пластизоля. Все эти слои вместе подвергают холодному прессованию в течение 2 мин. (~15 *кг/см*²), а затем прессуют на горячем прессе (~8 *кг/см*², 175°) в течение 10 мин. Нагревание прекращают и пористый материал тотчас же прессуют 3—4 мин. при том же давлении. Получаемый продукт характеризуется следующими свойствами: толщина 1,2 *мм*, прочность на разрыв 58,6 *кг/см*², предельное удлинение 66%, содержание волокна 36%, содержание ППВХ 64%, т-ра растрескивания пластины —33°, паропроницаемость 2040 *г/час·м*². Испытание на растрескивание производят сгибанием пластины до растрескивания места сгиба. Паропроницаемость определяют по методике, установленной для кожи. М. Люксембург

См. также: Строение и свойства белков: коллаген 9С149—9С151; желатина 9Б645; альбумин 9С153, 9С154; растительные белки 9С665 9С674, 9С676. Строение растительных дубителей 9С731, 9С735, 9С1453. Сырье для получения синтанов 9М14. Искусств. кожа 9П178, 9П298, 9П320

Р. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, М. М. Котон, Ю. С. Липатов*

9Р1. **Дефекты в кристаллах полиэтилена.** Slichter W. P. Defects in polyethylene crystals. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 11, 1865—1868 (англ.).—Изучено влияние термич. обработки на спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) линейного полиэтилена марлекс-50 и высокомолекулярного полиметилена. Образцы полимеров, полученные кристаллизацией из р-ров в ксилоле или тетрахлорэтане, выдерживали при 120—140° и их спектры ЯМР снимали при ~20°. Полиэтилен, не подвергнутый термич. обработке, дает простую линию ЯМР. После прогрева и охлаждения линия ЯМР состоит из двух компонент — широкой и узкой. Отношение интенсивности узкой компоненты к общей интенсивности сигнала (F_n) возрастает с т-рой прогрева и достигает 0,15 для образцов, прогретых при 135°. Изменения, возникающие в полиэтилене при термич. обработке, необратимы: последующий прогрев до более низких т-р не влияет на величину F_n. Для появления узкой компоненты достаточно нескольких минут прогрева; равновесное значение F_n устанавливается за 30 мин. Для образцов полиэтилена, полученных кристаллизацией из 0,01—0,5%-ных р-ров, т-ра кристаллизации и конц-ия р-ра не влияют на спектр ЯМР; у препаратов, кристаллизованных из 0,5—2%-ных р-ров величина F_n тем больше, чем выше т-ра кристаллизации и конц-ия р-ра. Автор считает, что узкая компонента спектра ЯМР соответствует областям с дефектной кристаллич. структурой. Прогрев при т-ре, немного меньшей, чем т-ра плавления полиэтилена, приводит к образованию дефектов, сохраняющихся и после охлаждения. Движение цепей полимера в дефектных областях обусловливает появление узкой компоненты сложной линии. В спектре ЯМР, снятом при т-ре жидкого N_2, молекулярное движение заторможено и получается лишь широкая линия. И. Слоним

9Р2. **О протонном резонансе в растворах полистирола.** McCall David W., Bovey F. A. Note on proton resonance in polystyrene solutions. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 530—531 (англ.).—Методом спинового эхо изучен ядерный магнитный резонанс (ЯМР) протонов в р-рах полистирола (I) в тетрахлорэтане и сероуглероде. Обнаружено спин-спиновое взаимодействие между орто- и мета-протонами фенильной группы. Это взаимодействие обусловливает большую ширину линий в спектре ЯМР высокого разрешения р-ров I (РЖХим, 1960, № 12, 50928). Показано, что при повышении т-ры до 93° ширина линий уменьшается незначительно: для фенильной группы на 26% и для алифатич. протонов на 37%, что подтверждает большой вклад спин-спинового взаимодействия в наблюдаемую ширину линий. Для р-ра образца I с мол. в. 63 000 в сероуглероде при 25° время спин-решеточной релаксации T_1 алифатич. протонов, орто-, мета-, пара-протонов равно соответственно 0,033, 0,076, 0,200 сек. Температурный коэф. T_1 для всех протонов соответствует энергии 3 *ккал/моль*. Разные величины T_1 объясняются различием в межатомных расстояниях. И. Слоним

9Р3. **Инфракрасные спектры кристаллических полимеров дейтерированных пропиленов.** Liang C. Y., Lytton M. R., Boone C. J. Infrared spectra of crystalline polymers from deuterated propylenes, «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 144, 549—551 (англ.).—Интерпретация поляризационных ИК-спектров полипропилена затруднительна. Для облегчения этой задачи изучались ИК-спектры полимеров некоторых дейтерированных мономеров: поли(пропилена-1,$1D_2$), поли(пропилена-2D), поли(пропилена-3,3,$3D_3$). Полимеризация проводилась в *н*-гептане при ~20° с помощью четыреххлористого титана и триэтилалюминия. Степень стереорегулярности полученных полимеров была до-

статочно высокой. В области 3 μ получен хорошо разрешенный спектр. Полосы 2840 и 2920 *см*$^{-1}$ отнесены к вал. кол. CH_2, полосы 2960 (дублет) и 2870 *см*$^{-1}$ — к вал. кол. CH_3. Вал. кол. CH совпадают с областью частот 2920 *см*$^{-1}$. Произведено отождествление некоторых полос также и в области деформационных колебаний углерод-водородных связей. А. Коробко

9Р4. **Рентгеновские лучи при изучении целлюлозы.** Feldman D., Asandei N., Rozmarin G. Razele X în studiul celulozei. «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 4, 105—110 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).— Обзор работ по кристаллич. структуре целлюлозы. Библ. 24 назв. Ю. Л.

9Р5. **Некоторые замечания к кристаллической структуре полиакрилонитрила.** Менчик З. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 11, 1635—1638 (рез. англ.).—Проведено рентгенографич. исследование ориентированных пленок полиакрилонитрила, полученных отливкой из р-ров в диметилформамиде. Из-за неясной дифракционной картины (все экваториальные рефлексы, кроме двух, очень слабы, на других слоевых линиях находятся размытые дифракционные пятна) нельзя описать элементарную дифракционную ячейку вполне определенно. Однако обнаружена частично упорядоченная структура, которая, по мнению автора, связана с беспорядочным расположением групп CN по отношению к полимерной цепи. Предложена орторомбич. элементарная ячейка, соответствующая наблюдаемым дифракционным пятнам и плотности полимера, и показано, что по ряду причин гексагональная элементарная ячейка не может быть признана правильной. Ю. Липатов

9Р6. **Образование складок цепи и плотность свободной энергии в полимерных кристаллах.** Peterlin Anton. Chain Folding and free energy density in polymer crystals. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 11, 1934—1938 (англ.).—В случае свободно растущих кристаллов макромолекулярные цепи изгибаются через регулярные интервалы, чтобы уменьшить плотность свободной энергии кристалла. При таком построении поверхностная энергия способствует бесконечному увеличению толщины кристалла, тогда как эффект размазывания межцепного потенциального поля, происходящий из некогерентной части флуктуаций соседних цепей и увеличивающийся с периодом складок, способствует образованию тонких кристаллов. Для возможности простого качеств. анализа получаемых результатов при рассмотрении явления принимают во внимание не вращательные, а продольные колебания цепи. Из резюме автора

9Р7. **К вопросу о влиянии полидисперсности на светорассеяние растворами полимеров. III.** Колбовский Ю. Я. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1154—1156 (рез. англ.).—Рассмотрено угловое распределение $P(\theta)$ света, рассеянного р-рами полидисперсных макромолекул, имеющих форму палочек. При малых углах рассеяния $P^{-1}(\theta) = 1 + u^2 \overline{N}_3 \cdot \overline{N}_2/9$, где $u = (2\pi/\lambda') b \sin(\theta/2)$, λ' — длина световой волны в р-ре, b — длина мономерного звена, N_n — n-ный момент функции распределения молекул по числу звеньев. При больших θ $P^{-1}(\theta) = (2/\pi^2)\ \overline{N}_1/\overline{N}_0 + 2\overline{N}_1\ \ u/\pi$. Таким образом, из начального наклона $P^{-1}(\theta)$ можно определить $\overline{N}_3 \cdot \overline{N}_2$, из наклона $P^{-1}(\theta)$ при больших θ — $\overline{N}_1$ и из отрезка, отсекаемого продолжением этой кривой на оси ординат, — $\overline{N}_0$. Получена функция $P(\theta)$ для палочек с распределением Бреслера — Френкеля (РЖХим, 1956, №13, 39780) и первые несколько членов рядов для $P(\theta)$ для распределений Шульца и Лансинга — Крамера. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1960, №15, 64016; 1961, 2Р22. О. Птицын

9Р8. **Второй вириальный коэффициент для поликапролактама в растворах разбавленной муравьиной кислоты.** Chiang Robert. Second virial coefficient for polycaprolactam in dilute formic acid solutions. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 524—525 (англ.).— Измерена интенсивность рассеянного света под углами 45, 90 и 135° к падающему пучку в р-рах поликапролактама (I) в водн. муравьиной к-те (II) при разных конц-иях I и II. Наклон прямых в координатах $H(c/\tau)$ — c увеличивается с ростом конц-ии II (c — конц-ия I, τ — мутность р-ра, H — константа). Особенно резкое возрастание второго вириального коэф. при конц-ии II $> 75\%$ затрудняет экстраполяцию измеренных значений к $c = 0$ для расчета средневесового мол. веса I M_w. Экстраполяция измерений τ в 65, 70 и 75%-ных р-рах II к $c = 0$ дает одинаковые значения M_w. Полученные данные согласуются с результатами измерений второго вириального коэф. осмотич. методом. И. Слоним

9Р9. **Термодинамика взаимодействия целлюлозы с водой и водными растворами электролитов. Сообщение I. Влияние температуры на теплоту взаимодействия целлюлозы с водой.** Дымарчук Н. П., Мищенко К. П. «Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1959, вып. 7, 115—118.—Проведены калориметрич. измерения теплот взаимодействия хлопковой целлюлозы с водой и с р-рами KCl при 25 и 50°. Измерения проводили в калориметре с изотермич. оболочкой. Оценивали температурный коэф. энтальпии, равный для системы «целлюлоза — вода» + 0,06 *кал/г град.* Интегральная теплота взаимодействия целлюлозы с водой, в противоположность интегральным теплотам растворения электролитов, при повышении т-ры становится менее отрицательной. Величина теплового эффекта в существенной мере зависит от степени разрушения первоначальной структуры р-рителя. Б. Геллер

9Р10. **Взаимодействие между двумя полимерами, содержащими реакционноспособные группы.** Schulz Rolf C., Löflund Irmela. Umsetzungen zwischen zwei Polymeren mit reaktionsfähigen Gruppen. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 21, 771—775, I, III, II (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—При смешении р-ров полимеров в результате физ.-хим. взаимодействия может наблюдаться разделение системы на фазы. Расслоение растворенной смеси полимеров может произойти в результате солеобразования при взаимодействии поликатионов с полианионами, а также взаимодействия реакционноспособных функциональных групп различных макромолекул с образованием ковалентной связи между ними. Изучено взаимодействие полиакролеина (I) с гидразидом полиакриловой к-ты, полиэтиленимином, поливиниловым спиртом, солянокислым поливиниламином, поликремневой к-той, целлюлозой, коллагеном, кеттутом, желатиной, казеином, серальбумином, каталазой, инсулином, агар-агаром, Na-альгинатом. Авторы наблюдали образование новых соединений между I и полимерами, содержащими амидные связи. Существование такого интермолекулярного соединения доказывается существенным различием гистерезисных петель кривых зависимости усадки от т-ры при натревании и охлаждении пленок из смесей полимеров. При взаимодействии I с природными и синтетич. полимерами образуются нерастворимые осадки, если р-ция проводится в р-ре, и привитые с поверхности сополимеры при р-ции в гетерог. среде. Наличие свободных альдегидных групп в таких сшитых комбинированных полимерах может быть доказано цветными р-циями. Б. Геллер

9Р11. **Теплота смачивания полимеров водой.** Jellinek H. H. G., Lynn E. N. Heat of aqueous immersion of polymers. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 270—271 (англ.).—Калориметрически при т-ре около 5° определены теплоты смачивания водой для образцов технич. и чистого поливинилхлорида (I), а также чистых полистирола, полиакрилонитрила (II) и сополимера II с I (1 : 1 по весу), причем соответствую-

щие теплоты имеют значения порядка: +1,0, +0,2, +0,4, −3,4, −2,0 *дж/г*. Поглощение тепла в случае I может быть обусловлено растворением остающихся примесей наряду с вероятной р-цией гидролиза. Отрицательные значения теплот для II и сополимера II с I объясняются образованием этими полимерами водородных связей с водой. В. Дудоров

9Р12. **Теплоемкость полимеров при низких температурах.** Starkweather Howard W., Jr. Heat capacity of chain polymers at low temperatures. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 525—527 (англ.).—По литературным данным автор сравнивает эксперим. значения теплоемкости C_p полимеров при низких т-рах с теоретически рассчитанными. Показано, что теоретич. ур-ние Стокмайера и Хехта (РЖХим, 1955, № 16, 35878) удовлетворительно передает температурный ход C_p для полиэтилена (I) в интервале т-р 20—160° K и для политетрафторэтилена (II) в интервале 15—75° K. Рассчитанные по упрощенной модели величины максим. частоты колебаний ν_m для I и II равны соответственно 500 и 278 $см^{-1}$ в согласии с данными ИК-спектроскопии; определенный по температурной зависимости C_p вес повторяющегося звена 17,5 и 53,0 близок к мол. весу CH_2- и CF_2-групп. И. Слоним

9Р13. **Обобщение функции молекулярно-весового распределения Шульца — Зимма.** Miyake Akira. Extension of the Schulz — Zimm molecular weight distribution function. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 230—232 (англ.).—В связи с тем, что экспоненциальная функция распределения Шульца — Зимма не в состоянии описать все встречающиеся на опыте молекулярно-весовые распределения, предложено ее обобщение вида $f(M) = M^{z+1}\exp(-\beta M)\Sigma_{n=0}^{\infty}\, C_n\, L_n^{(z)}\cdot(\beta M)$, $f(M)$ — весовая функция, т. е. $f(M)dM$ — весовая доля молекул с мол. весами от M до $M + dM$; перед знаком суммы стоит исходная функция Шульца — Зимма, характеризуемая двумя параметрами z и β, через которые выражаются средние мол. веса. Под знаком суммы — полиномы Лагерра от βM и коэф. при них (C_n). Эти коэф. простым образом находят по средним весам M_n, M_w, M_z, M_{z+1} и т. д. и их произведениям. Соответственно $f(M)$ может быть воспроизведена по измеренным на опыте средним мол. весам, включая и веса дробных порядков (типа средневязкостного). С. Френкель

9Р14. **Молекулярно-весовое распределение некоторых полиметилметакрилатов.** Weakley T. J. R., Williams R. J. P., Wilson J. D. The molecular-weight distribution in some poly(methyl methacrylates). «J. Chem. Soc.», 1960, Oct., 3963—3973 (англ.).—Усовершенствован разработанный ранее (РЖХим, 1960, № 13, 55479) метод хроматографич. фракционирования. Для улучшения эффективности разделения полиметилметакрилатов с большим мол. весом применена система из двух последовательных колонн. Первая колонна нагревается сверху и охлаждается снизу и служит для дегазирования. Во второй колонне «перевернутого типа», нагреваемой снизу и охлаждаемой сверху, осуществляется разделение полимера; гель полимера тяжелее, чем р-р и опускается в области с более высокой т-рой. В колоннах создается градиент состава смешением плохого р-рителя — циклогексана или этанола — с хорошим — метилэтилкетоном. Определено молекулярно-весовое распределение (МВР) ряда образцов полиметилметакрилата разных типов: полученных полимеризацией с инициированием свободными радикалами, образующимися при фотолизе или термич. распаде инициатора — динитрила азоизомасляной к-ты; полимеризованных с анионным инициатором — флуоренлитием и бутиллитием — при ~20° и низкой т-ре; промышленных образцов эмульсионной полимеризации. Показано, что характер МВР образцов различен и зависит как от типа инициатора, так и от условий полимеризации. Экспериментально найденные МВР хорошо описываются ур-нием Танга (РЖХим, 1958, № 2, 6767). И. Слоним

9Р15. **Влияние молекулярно-весового распределения на вязкость пластизолей.** Sancerni Luna J. Influencia de la distribución molecular en la viscosidad de los plastisoles. «Rev. plast.», 1960, 11, № 62, 79—86 (исп.).—Экспериментальные данные по трем видам поливинилхлоридных смол с разными кривыми распределения мол. весов. Л. Песин

9Р16. **Проблема мембраны при осмотических измерениях на высокополимерах. IV. О влиянии молекулярновесового распределения и добавок на осмотическое давление на проницаемых мембранах.** Elias Hans-Georg, Männer Erich. Das Problem der Membran bei osmotischen Messungen an Hochpolymeren. IV. Über den Einfluß der Molekulargewichtsverteilung und von Zusätzen auf den osmotischen Druck an permeablen Membranen. «Makromolek. Chem.», 1960, 40, № 3, 207—215 (нем.; рез. англ.).—С помощью осмометров с мембранами из целлофана и пористыми стеклянными мембранами, частично проницаемыми для растворенного в-ва, измерено осмотич. давление π трех образцов полиэтиленгликоля (I), а также смесей I с низкомолекулярным в-вом — N-фенил-β-нафтиламином (II) — в диметилформамиде. Измеренные величины π экстраполировали на начало опыта. Показано, что препараты I с одинаковым среднечисленным мол. весом $M_n \simeq 4000$, но с разной шириной молекулярно-весового распределения, дают разные величины π. Рассчитанный по π мол. вес $M_{осм}$ тем больше, чем шире молекулярно-весовое распределение; отношение средневесового мол. веса к осмотическому $M_w/M_{осм}$ в первом приближении одинаково для всех образцов I. Прибавление 0,3—1% II к р-ру I при больших конц-иях заметно не сказывается на величине π. В области малых конц-ий I прибавление II вызывает существенное отклонение измеренного осмотич. давления от рассчитанного. Отношение теоретически рассчитанной и экспериментально определенной величины π изменяется с конц-ией I по кривой с максимумом, что указывает на неаддитивность эффекта Ставермана. Повышение т-ры с 25 до 120° приводит к некоторому уменьшению $M_{осм}$. Обсуждается значение найденных закономерностей для практич. определения мол. весов осмотич. методом. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 3, 11918. И. Слоним

9Р17. **К определению предельного числа вязкости на основании единственного измерения.** Krejsa J. Beitrag zur Bestimmung von Grenzviskositätszahlen aus einer einzigen Messung. «Collect. Czechosl. chem. Communs», 1960, 25, № 5, 1507—1510 (нем.; рез. русск.).—В ур-нии $\eta_{sp}/c = \alpha\eta^2{}_{sp}/c + [\eta]$ α для данного полимера постоянна и независима от значения $[\eta]$. Для фракционированного полихлоропрена (I) α постоянна в интервале мол. весов $0{,}5$—$4\cdot10^5$. α определяют измерением $[\eta]$ для одной фракции, и при известной α возможно вычислить $[\eta]$ из единственного значения η_{sp}/c. Для каждого полимера существует верхняя граница конц-ии (c_k), причем следует проводить измерение ниже этой границы, чтобы оно не сопровождалось большой ошибкой. Приведены значения α и c_k, в *г*/100 *мл* (в скобках), для некоторых полимеров: I 0,3016 (0,35), нитрат целлюлозы 0,3326 (0,45), полибутилметакрилат 0,4325 (0,30). И. Ф.

9Р18. **Оценка распределения молекулярных весов поликарбонатов методом турбидиметрического титрования.** Крозер С., Вайнрыб М., Силина Л. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 12, 1876—1881 (рез. англ.).—Разработана методика турбидиметрич. титрования для оценки распределения мол. весов поликарбонатов при помощи нефелометра Пульфриха, дающая результаты, согласующиеся с измере-

ниями при непосредственном фракционировании. Хорошая воспроизводимость результатов, несмотря на простоту оборудования, делает этот способ доступным для промышленных исследований. Величина выпадающих агрегатов при титровании р-ра осадителем не зависит от мол. веса. Резюме авторов

9Р19. **Поверхностное натяжение растворов r-меров. Комбинационный поверхностный эффект.** Bellemans A. La tension superficielle des solutions de *r*-Mères. Effet combinatoire superficiel. «Bull. cl. sci. Acad. roy. Belg.», 1960, 46, № 3, 157—168 (франц.).—Теоретическая статья. Под комбинационным поверхностным эффектом (КПЭ) понимается энтропийная добавка к поверхностному натяжению σ р-ра r-меров в мономере или чистых r-меров, обусловленная тем обстоятельством, что молекулы, соседние с поверхностью не могут ориентироваться произвольным образом и вынуждены принять более или менее параллельную с поверхностью ориентацию. Расчет σ производится на основе модели Пригожина и Саролеа, в которой жесткие линейные r-меры располагаются вместе с мономером (р-рителем) в квазикристаллич. решетке. Показано, что σ чистой r-мерной жидкости, по крайней мере при не слишком больших r, очень мало зависит от КПЭ. В равной мере КПЭ практич. не влияет на избыточное σ смесей мономеров и коротких ($r \leqslant 3$) r-меров. Последнее обстоятельство указывает на то, что модель мономолекулярного поверхностного слоя, часто применяемая для расчета σ смесей мономеров, остается в первом приближении верной и для р-ров коротких r-меров. С. Френкель

9Р20. **Изучение коллоидных свойств высокомолекулярных соединений с точки зрения структурной химии. VII. О действии *м*-бензопурпурина на коллоидную природу метилцеллюлозы.** Inokawa Saburo. «Нихон катаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 8, 1310—1312, А90 (японск.; рез. англ.).—При сравнении влияния *м*-бензопурпурина на вязкость водн. р-ров метилцеллюлозы с влиянием конго красного оказывается, что при 30° сродство мицелл и кол-во адсорбированных на метилцеллюлозе молекул одинаково как в случае *м*-бензопурпурина, так и в случае конго красного. Однако при 60° кол-во адсорбированного *м*-бензопурпурина гораздо меньше, чем кол-во конго красного. Сообщение VI см. РЖХим., 1957, № 14, 47620.

По резюме автора

9Р21. **Свойства растворов изотактической полиметакриловой кислоты.** Foebl E. M., O'Neill J. J. Solution properties of isotactic polymethacrylic acid. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 538—540 (англ.).—Изотактическая полиметакриловая к-та получена путем гидролиза изотактич. полиметилметакрилата конц. серной к-той. Для полученного образца определены величины pH 0,02 н. р-ров при различных степенях нейтр-ции, конц-ии нейтр. соли и т-рах, а также степень связывания ионов меди. Свойства р-ров сопоставлены со свойствами р-ров атактич. полиметакриловой к-ты. Установлены значительные различия в их поведении — в кривой потенциометрич. титрования, константах диссоциации, энтальпии диссоциации, степени связывания ионов меди и растворимости. Эти различия приписаны изменению характера ближних взаимодействий с изменением структуры цепи.

Ю. Липатов

9Р22. **Измерение кристалличности в вытянутых волокнах полиэтилентерефталата методом рентгеновской дифракции.** Farrow G., Preston D. Measurement of crystallinity in drawn polyethylene terephthalate fibres by X-ray diffraction, «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, 11, № 8, 353—358 (англ.).—Измерение кристалличности вытянутых волокон полиэтилентерефталата проводились с помощью острофокусной рентгеновской трубки. Использовали хорошо монохроматизированное рентгеновское излучение и вакуумную камеру для фоторегистрации рассеяния. Это позволяло исключить «белое» излучение и паразитное «воздушное рассеяние». Расчет кристалличности проводили по отношению интегральной площади почернения, даваемой кристаллич. фракцией, к общей интегральной площади рентгеновского рассеяния. Разделение рассеяния от аморфной и кристаллич. фракций проводили графически. Для получения истинной кристалличности введена поправка, учитывающая несовпадение центров тяжести аморфных и кристаллич. рефлексов. Результаты показывают, что кристалличность вытянутых волокон полиэтилентерефталата значительно ниже теоретически ожидаемой и полученной другими методами, в частности методом измерения плотностей.

А. Коробко

9Р23. **Полиморфизм в найлоне 8.** Vogelsong D. C., Pearce Eli M. Polymorphism in nylon 8. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 546—547 (англ.).—При вытягивании волокна найлон 8 (поликаприллактама) при низкой т-ре наблюдается гексагональная структура, а при вытягивании при повышенной т-ре появляется новая структура, подобная наблюдаемой у найлона 6. Ю. Панов

9Р24. **Необычная картина поглощения полимерными сферолитами.** Keith H. D., Padden F. J., Jr. Some unusual extinction patterns in polymer spherulites. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 531—534 (англ.).—Келлер описал (РЖХим, 1956, № 8, 21849) картину поглощения «кольчатыми» сферолитами, которая представляет собой кресты поглощения, ориентированные под углом 45° по отношению к скрещенным николям на фоне однородного поля поглощения. Теоретически рассмотрены случаи, когда может наблюдаться такая картина поглощения. Ю. Панов

9Р25. **Спектроскопические исследования живых полимеров бутадиена и стирола и их производных.** Кувата К. «Сэнъи катаку кэнкюсё нэмпо, Annual Repts Inst. Fibre Res.», 1960, № 13, 9—16 (японск.)

9Р26. **Влияние условий плавления на кристаллизацию полипропилена.** Majer Josef. Einfluß der Schmelzbedingungen auf die Kristallisation von Polypropylen. «Kunststoffe», 1960, 50, № 10, 565—567, 3—4 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Дилатометрическим методом изучена кристаллизация полипропилена (I) при 140°. Рассчитаны постоянные ур-ния кинетики кристаллизации Моргана (РЖХим, 1956, № 22, 71862) $a = a_\infty [1 - \exp(-k_0\tau^n)]$, где a и a_∞ — степень кристалличности в момент времени τ и при $\tau \to \infty$; k_0 — константа скорости, n — константа Аврами. Показано, что величины k_0 и n зависят от т-ры t_s, при которой расплавляли полимер. Для $t_s = 190$—$220°$, $n = 3{,}53 \cdot 10^{-2}\, t_s - 4{,}35$; $\lg k_0 = -8{,}93 \cdot 10^{-2} t_s + 11{,}43$. Уд. объем аморфной фазы V_a возрастает с т-рой исходного расплава по эмпирич. ур-нию $V_a = 2{,}57 \cdot 10^{-4} t_s + 1{,}2112$. Автор объясняет обнаруженные закономерности тем, что при повышении т-ры расплава уменьшается число остающихся в полимере зародышей. Экстраполяция на $n = 4$ показывает, что если бы расплавить I при т-ре 235—240°, то в нем не осталось бы зародышей кристаллизации; в опытах такая т-ра расплава не была достигнута вследствие большой чувствительности нестабилизированного I к термич. деструкции.

И. Слоним

9Р27. **Свойства Марлекс-полиэтилена, закристаллизованного при высоком давлении.** Matsuoka S. The properties of marlex crystallized at high pressure. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 4, № 10, 115—116 (англ.).—Получены образцы Марлекс-полиэтилена, закристаллизованные при давл. > 1000 *атм* и т-ре, на 14° меньше т-ры плавления. Образцы кристаллизовались в течение 2 час., тем не менее была получена высокая плотность до 0,981 *г/см*³ при 25°. Отжиг образцов при

т-ре 130° еще больше повышал плотность. Сравнение данных рентгеноструктурного анализа и динамич. модуля для образцов, закристаллизованных при низком и при высоком давлениях, указывает на различие в их структурах. Ю. Панов

9Р28. О кристаллизации поли-6-капролактама. Čefelín P., Chmelíř M., Wichterle O. Über die Kristallisation von poly-6-caprolactam. «Collect. Czechosl. chem. Communs», 1960, 25, № 5, 1267—1274 (нем.; рез. русск.).—Кристаллизацию полимерного 6-капролактама (I) изучали дилатометрич. измерением уд. объема (V_s) кристаллизирующегося расплава в зависимости от времени. Обработка данных по кристаллизации проводилась согласно ф-ле Аврами: $X = X_0 \cdot [1 - \exp(-K \cdot t^n)]$, где X — доля кристаллич. части в момент t, X_0 — доля кристаллич. части в равновесном состоянии, K — константа. При перенесении дилатометра с расплавом из термостата при 220° в ванны, нагретые до постоянной т-ры 160, 170, 180, 186,8 и 202°, установлено из зависимости т-ры от времени, что наиболее низкая т-ра, до которой процесс кристаллизации идет изотермически, составляет 190°. Из зависимости V_s от t установлена температура точки перехода второго рода полимерного I, равная 30—32°. Значение X в ф-ле Аврами определено методом Прайса (J. Chem. Phys., 1951, 19, 973). Определены значения n и K ур-ния Аврами для полимеров, полученных при 220 и 260°. А. Э.

9Р29. Ориентация и кристаллизация в полиэфирах. I, II. Корэмацу М., Масуда Х., Курияма С. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 184, 497—500; 501—503 (японск.; рез. англ.).—I. Изучено изменение свойств полимера *n*-оксиэтоксибензойной к-ты при горячей вытяжке (В). Невытянутое аморфное волокно вытягивали со скоростью 15 *м/мин* при 80—120° на вытяжном аппарате, снабженном щелевидным нагревателем. Минимальная нагрузка, необходимая для В волокна в заданное число раз, увеличивается с уменьшением т-ры. Определены вязкоэластич. св-ва волокон, разрывное удлинение, модуль Юнга и двойное лучепреломление. Авторы считают, что при В волокна под натяжением, бо́льшим 0,1—0,2 *г/денье*, происходит быстрая кристаллизация полимера.

II. Методом рентгеноструктурного анализа исследован процесс молекулярной ориентации и кристаллизации линейного полиэфира, полученного поликонденсацией *n*-оксиэтоксибензойной кислоты. Образцы волокна вытягивали в 3,0 (образец I), 3,6 (II) и 4,0 (III) раза. Для осуществления большей В требуется приложение бо́льших напряжений. При В, осуществляемой при 100°, минимальное напряжение возрастает с 0,07 *г/денье* в образце I до 0,56 *г/денье* в III. Разрывная прочность увеличивается соответственно с 1,84 до 4,07 *г/денье*. Общее удлинение уменьшается с 87% в образце I до 34% в III. Двойное лучепреломление возрастает соответственно с 0,047 до 0,121. Рентгенограмма образца I характеризуется типичным аморфным гало. В образце II отчетливы точечные интерференции. В образце III появляются новые рефлексы. Авторы считают необходимым условием кристаллизации при В приложение напряжения, большего, чем 0,1—0,2 *г/денье*. Б. Геллер

9Р30. Химическое строение и кристаллизуемость высокополимеров. Часть II. Коноцунэ С., Татани Я., Такидзава Т. Сополимеры акрилонитрила и виниловых эфиров. Часть III. Коноцунэ С., Татани Я., Такидзава Т. Полимеры диазоэтана, получаемые в процессе реакции каталитического разложения. Часть IV. Татани Я., Тагути И., Сано Т., Такидзава Т. Рентгенографические исследования поливинилтрифторацетата, полученного путем радиационной полимеризации при низкой температуре. «Сэнъи кагаку кэнкюсё нэмпо, Annual Repts Inst. Fibre, Res.», 1960, № 13, 25—30; 31—36; 37—41 (японск.)

9Р31. О люминесцентном методе исследования стеклования полимеров. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В. В сб. «Стеклообразн. состояние». М.-Л., АН СССР, 1960, 138—142. Дискус., 153—154.—Исследовали влияние стеклования полимеров на интенсивность флуоресценции введенных в полимер молекул с нежесткой структурой (аурамина, кристаллич. фиолетового, кетона Михлера) в поливинилацетате, поливиниловом спирте (ПВС) и других средах в интервале 20—100°. Все полученные кривые имеют излом при $T = T_g$. Следовательно, при $T > T_g$ локальная вязкость среды изменяется настолько, что становится возможным вращение частей люминесцирующей молекулы друг относительно друга и тушение люминесценции. Кривые I (Т) аурамина в ПВС имеют дополнительный излом при 55°, обусловленный водородными связями. При исследовании системы полимер — люминесцирующая молекула с жесткой структурой излом наблюдается лишь при определенном выборе системы. При исследовании поляризации и «замедленной» фосфоресценции родулин оранжа в ПВС излом обнаруживается лишь во втором случае. Проведение подобных исследований дает новую и существенную информацию о подвижности макромолекул, с которыми связаны люминесцирующие молекулы. Ю. Панов

9Р32. Влияние разветвленности цепи и молекулярного веса полиэтилена на его температуру стеклования. Tanaka Koji. The effect of chain branching and molecular weight of polyethylene on its glass transition temperature. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 8, 1133—1137 (англ.).—Исследовано влияние разветвленности цепи (главным образом коротких ветвлений) на т-ру стеклования T_g и коэф. объемного расширения выше и ниже T_g. Влияние разветвленности должно приводить к уменьшению упорядоченности в расположении молекул и повышению мол. подвижности в аморфных областях, что должно снизить T_g. Проведенное с помощью дилатометра (Bekkedahl N., J. Res. Natl. Bur. Stand., 1949, 42, 145) исследование на образцах полиэтилена различной разветвленности (Марлекс-50-9, полиэтилен Циглера и 8 образцов высокого давления) показало, что короткие ветвления оказывают заметное влияние на T_g независимо от степени кристалличности. Так как число длинных ветвлений в образцах было мало, то их влияние не установлено. Найдена линейная зависимость между T_g и N_C — числом CH_3-групп в боковых ветвях на каждые 100 CH_2-групп основной цепи: $T_g^2 = -4{,}6N_C - 18{,}7$. Коэф. объемного расширения выше и ниже T_g возрастает с ростом N_C. Специальными опытами с закаленными и хорошо закристаллизованными образцами показано, что T_g не зависит от степени кристалличности. С изменением N_C от 0,25 до 3,2 T_g меняется от —16 до —34°. Хотя T_g несколько зависит от мол. веса, этот эффект перекрывается влиянием разветвлений и истинное повышение T_g меньше 2° при возрастании мол. веса от 10 000 до 50 000. Ю. Липатов

9Р33. Релаксация напряжений при двуосной деформации наполненных высокополимеров. Bergen J. T., Messersmith D. C., Rivlin R. S. Stress relaxation for biaxial deformation of filled high polymers. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 8, 153—167 (англ.; рез. франц., нем.).—Рассматриваются деформации, которые развиваются в результате одновременного приложения к испытуемому образцу растягивающего и крутящего напряжений. Экспериментально исследованы деформации труб из вулканизованного наполненного СК и 4 композиций поливинилхлорида с содержанием неорганич. наполнителя до 50 об.%. Релаксацию напряжений изучали в условиях малых деформаций. Обработка результатов эксперимента основана на выведенных авторами ур-ниях для релаксации

напряжений в изотропных несжимаемых вязкоупругих телах при малых деформациях. Вычисленные величины растягивающей и крутящей сил, необходимых для поддержания заданной величины деформации, хорошо согласуются с экспериментально найденными.
Ю. Липатов

9Р34. **Релаксация напряжений при малых временах и жесткость полистирола, модифицированного каучуком.** Schmitt J. A., Keskkula Henno. Short-time stress relaxation and toughness of rubber-modified polystyrene. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 8, 132—142 (англ.; рез. франц., нем.).—Сконструирована аппаратура для изучения скоростей релаксации напряжений при очень больших скоростях деформации, аналогичная описанной в работе, указанной в РЖХим, 1956, № 12, 36072. Аппаратура позволила производить деформирование со скоростью от 0 до 10 *м/сек*. Основные измерения выполнены при скорости 760 *см/мин*. С помощью этой аппаратуры исследованы материалы с различной ударопрочностью — полистирол (I), сополимер стирола с акрилонитрилом (II) и I, модифицированный каучуком (III). Сняты кривые релаксации напряжений в интервале от 0,1 до 10 сек. через 30 сек. после деформирования при ~20°. Наивысшие значения напряжений при одинаковой величине деформации (0,8 и 0,53%) дает II, наинизшие — III. При деформации до 1,2—2% для I и II кривые зависимости напряжений от логарифма времени имеют тот же наклон, что и при меньших деформациях, а для III с ростом деформации уже с момента времени 0,01 сек. наблюдается резкое падение напряжения со временем, сопровождающееся помутнением образцов. При этом наблюдается возникновение трещин, перпендикулярных направлению действия силы. Аналогичная картина наблюдается и для I, но при бóльших (2%) деформациях. Возникновение трещин отвечает моменту времени, в который скорость падения напряжения возрастает, и скорость релаксации после появления трещин является также функцией скорости развития трещин. Критич. удлинения, соответствующие этому времени, могут быть определены как из подобного рода данных, так и из зависимостей остаточных напряжений от деформации в любой момент времени. Было установлено, что критич. удлинение тем меньше, чем больше отрезок времени, в течение которого проводилось измерение. Аналогичным образом было проведено исследование влияния условий формования образцов и содержания каучука в III на скорости релаксации напряжений при различных деформациях. На основе полученных данных определены кривые зависимости напряжения от деформации. Установлено, что наблюдается сложная зависимость критич. удлинения от содержания каучука в смеси. Не обнаружено отчетливой связи между данными по кратковременной релаксации и жесткостью, характеризующей способность к разрушению при ударе. Однако модификация аппаратуры с целью исследования деформаций при изгибе позволяет дать более коррелирующие данные. На основе полученных данных рассмотрен механизм усиления каучука полистиролом.
Ю. Липатов

9Р35. **Оценка степени поверхностной обработки стеклянного волокна в стеклопластиках.** Ito Katsuhiko. Evaluation of surface treatment of glass fiber in fabricreinforced plastics. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 155—160 (англ.; рез. франц., нем.).—Для прямой оценки влияния поверхностной обработки стекловолокна различными аппретирующими в-вами, применяющимися в производстве стеклопластиков, предлагается два метода — метод электронной дифракции и метод определения адгезии двух пластинок стекла того же состава, что и стекловолокно. Первый метод основан на предположении, что молекулы аппарата, связываемые поверхностью стекла, определенным образом ориентируются на ней. Действительно, при обработке стеклянных пластин воланом и силаном была обнаружена некоторая степень ориентации молекул на поверхности, бóльшая для случая обработки воланом. Поскольку обработка воланом дает худшие результаты по сравнению с обработкой силанами, о чем свидетельствуют данные о механич. свойствах стеклопластиков на основе стеклянных тканей, подвергнутых аппретированию указанными в-вами, сделан вывод о том, что метод электронной дифракции не может дать прямой оценки влияния обработки поверхности. Гораздо лучше коррелируют с данными по механич. свойствам стеклопластиков результаты определения прочности склеивания двух пластин стекла (внахлестку) после предварительной обработки их поверхности. Прочность таких склеенных образцов на разрыв указывает на значительное влияние обработки поверхности на прочность связи.
Ю. Липатов

9Р36. **Рассеяние света образцами полиэтилена, содержащего «кольчатые» сферолиты. II.** Stein R. S., Plaza A. The scattering of light from polyethylene samples having «ringed» spherulites. II. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 519—520 (англ.).—Фотографическим методом получены картины рассеяния от пленки полиэтилена Марлекс, отражающие кольчатую структуру. Максимум рассеяния наблюдается при угле рассеяния около 10°. Сняты картины рассеяния как для случая параллельности анализатора и поляризатора, так и для случая их перпендикулярности. Полученные результаты наиболее просто могут быть объяснены с помощью модели Келлера — Принса. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 23, 95082. Ю. Панов

9Р37. **Течение газов через пленки высокополимеров, находящиеся в равновесии с сорбированными парами.** Pilar Frank L. The flow of gases through high polymer films in equilibrium with sorbed vapors. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 205—215 (англ.; рез. франц., нем.).—Сконструирован прибор для определения скорости протекания газов через пленки полимеров, находящиеся в равновесии с сорбированными парами, и выведено ур-ние для расчета константы проницаемости (Q) по экспериментальным данным. Для пленок из полиэтилена низкой плотности (I) при 25° величина $Q \cdot 10^{16}$ для O_2, N_2 и He равна соответственно 166, 60 и 394 *моль-см-см*$^{-2}$*сек*$^{-1}$(*см* рт. ст.)$^{-1}$, энергия активации для O_2 и N_2 равна 9,6 и 11,1 *ккал/моль*, что согласуется с литературными данными. Сорбция паров гексана или CCl_4 резко увеличивает проницаемость пленок I для O_2 и N_2. Величина Q линейно растет с весовой конц-ией сорбированного гексана в пленке I, а энергия активации проницаемости остается постоянной. По-видимому, изменение Q обусловлено возрастанием коэф. диффузии газов через пленку, а коэф. растворимости газов при сорбции пленкой I паров органич. р-рителей не меняется. В системе целлюлоза — вода величина Q для O_2, N_2 и, особенно, CO_2 резко возрастает с увеличением относительного давления паров H_2O. График зависимости Q для CO_2 от весовой конц-ии воды в целлюлозе состоит из двух отрезков прямых, пересекающихся в точке, соответствующей относительной влажности 74%. На проницаемость пленок I для He, O_2 и N_2 атмосфера паров H_2O не влияет. Обнаруженные закономерности могут быть объяснены, если допустить, что сорбция паров не влияет на кристалличность и вызывает набухание аморфных областей полимера.
И. Слоним

9Р38. **Смачиваемость сополимеров тетрафторэтилена и гексафторпропилена.** Bernett Marianne K., Zisman W. A. Wetting properties of tetrafluoroethylene and hexafluoroprropylene copolymers. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1292—1294 (англ.).—Исследованы краевые углы смачивания различными *н*-алканами и некоторыми неорганич. жидкостями образцов сополимеров тетрафторэтилена и гексафторпропилена с содержанием последнего 6, 8, 11, 14, 16 и 23 мол.%.

Установлено, что критич. поверхностное натяжение сополимеров при смачивании, γ_c, являющееся характеристикой поверхности, имеет значения, меньшие, чем для политетрафторэтилена, для которого $\gamma_c = 18{,}5$ *дн/см*^{2}. Величина γ_c определена по пересечению линий зависимости косинуса краевого угла от поверхностного натяжения жидкости с линией косинуса, равного 1. При этом значение γ_c прогрессивно уменьшается с увеличением конц-ии перфторметильных боковых групп. Полученные результаты обсуждаются на основе представлений о том, что определяющим фактором при смачивании в-в с низкой поверхностной энергией является природа атомов на поверхности и их упаковка. Значение γ_c чистого полигексафторпропилена, найденное экстраполяцией, составляет 15 *дн/см*^{2}. Ю. Липатов

9Р39. Влияние температуры и радиации на прочность двуосно ориентированного полиэтилентерефталата. Haynes A., Hsiao C. C. Effect of temperature and reactor irradiation on the strength of biaxially oriented polyethylene terephthalate. «J. Appl. Phys.», 1960, **31**, № 11, 1871—1873 (англ.).—Изучена прочность двуосно ориентированных пленок полиэтилентерефталата (I) при облучении тепловыми нейтронами в ядерном реакторе при т-ре от —75 до 150°. В результате облучения поверхность пленок претерпевает существенные изменения, особенно при достаточно больших дозах. Модуль эластичности при дозах $> 10^8$ *нейтрон·см²/сек* снижается. Это снижение тем интенсивней, чем ниже т-ра. Меньшие дозы облучения вызывают увеличение модуля эластичности ориентированного и неориентированного I в тем большей степени, чем ниже т-ра. Характерно, что наиболее значительный рост модуля упругости наблюдается при т-ре $< 100°$. Б. Геллер

9Р40. Динамические механические свойства облученного полиэтилена. Merrill L. J., Sauer J. A., Woodward A. E. Dynamic mechanical studies of irradiated polyethylene. «Polymer», 1960, **1**, № 3, 351—364 (англ.).—Динамические механич. свойства полиэтилена высокой плотности, облученного от источника Co^{60} дозами 10^8—10^9 ф. э. р., исследованы в области т-р от 80 до 450° K на звуковых частотах резонансным методом. Установлено, что с увеличением дозы облучения наклон кривой зависимости величины модуля от т-ры в области т-р выше 450° K, т. е. выше т-ры плавления, возрастает, что указывает на увеличение степени сшитости полимера. Максимум затухания в области 390° K также уменьшается по своей величине. При дозах γ-облучения $6 \cdot 10^8 - 10^9$ ф. э. р. эффективность сшивания несколько больше для полиэтилена высокой плотности по сравнению с полиэтиленом низкой плотности, облученным при тех же условиях при т-ре 20°. Влияние последующей тепловой обработки отжига было исследовано как для обоих типов полиэтилена, так и для случаев облучения от источника Co^{60} и от реактора. Для доз до 10^{18} *нейтрон/см²* первичным эффектом при тепловой обработке является уменьшение величины динамич. модуля и увеличение механич. потерь во всей области т-р от 100 до 400° K. Это приписано снижению степени кристалличности, что подтверждается соответствующими данными. Показано также, что образцы полиэтилена высокой плотности, особенно после тепловой обработки выше т-ры плавления, сшиваются в равной степени независимо от источника облучения и проявляют одинаковые динамич. механич. свойства. Резюме авторов

9Р41. Влияние ионизирующих излучений на некоторые характеристики полимеров. Pietermaat F., Stefens P. Influence des radiations ionisantes sur certaines caractéristiques de polymères. «Revue E», 1960, 3, № 3, 133—136 (франц.; рез. флам.).—Исследовали влияние облучения γ-лучами Co^{60} на диэлектрич. проницаемость ε и угол потерь δ ряда торговых полимеров и эластомеров. Установлено, что дозы от 10^6 до 10^8 рад не оказывают никакого влияния на бóльшую часть исследованных объектов. Исключение составили СК, хайпалон и бутил-каучук. У первого облучение вызывает возрастание ε при неизменном δ, а у второго — заметное понижение как ε, так и δ. Однако повышение диэлектрич. характеристик бутил-каучука сопровождается ухудшением его механич. свойств. С. Френкель

9Р42. Изотопные методы в химии полимеров. Bevington J. C. Isotopic methods in polymer chemistry. «Fortschr. Hochpolymeren — Forsch.», 1960, **2**, № 1, 1—17 (англ.).—Обзор. Библ. 48 назв. Х. Багдасарьян

9Р43. Теплоты полимеризации некоторых циклических и этиленовых соединений. Dainton F. S., Ivin K. J., Walmsley D. A. G. The heats of polymerization of some cyclic and ethylenic compounds. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 12, 1784—1792 (англ.).—Определены теплоты полимеризации (ТП) 19 мономеров (тетраметилендисульфид, пентаметилендисульфид, гексаметилендисульфид, окись стирола, окись *м*-нитростирола, 3,3'-*бис*-(хлорметил)оксациклобутан, 3,3'-*бис*-(феноксиметил)оксациклобутан, метилметакрилат, этилметакрилат, *н*-бутилметакрилат, *трет*-бутилметакрилат, β-этоксиэтилметакрилат, *н*-гексилметакрилат, циклогексилметакрилат, диметилитаконат, акриламид, стирол, винилмезитилен, аценафтилен) прямыми измерениями в изотермич. калориметре при 26,9° (дифениловый эфир) с применением интегрального, дифференциального и экстраполяционного методов. Полимеризацию проводили в массе и в некоторых случаях в р-рителях. Данные по ТП циклич. дисульфидов в зависимости от числа атомов в цикле сравнены в литературными данными по циклич. простым эфирам, лактамам и циклопарафинам; за исключением случая незамещ. лактамов минимум ТП соответствует 6-членному циклу. Обсуждено влияние различных заместителей на ТП 1,1-алифатич. дизамещ. и винилароматич. мономеров. Необычайно высокая ТП аценафтилена (24 *ккал/моль*) объясняется стерич. напряжениями в мономере — явлением, ранее не известным для мономеров этиленового ряда. Т. Гриценко

9Р44. Исследование инициирующей способности тетраацетата свинца, N-бромимида янтарной кислоты, *п*-толуолсульфонилазида, фторбората фенилдиазония и системы сахарин — диметиланилин. Dannley Ralph L., Esayian Manuel. An investigation of lead tetraacetate, N-bromosuccinimide, p-toluenesulfonyl azide, benzenediazonium fluoborate, and saccharine-dimethylaniline as chain initiators. «J. Polymer Sci.», 1960, **45**, № 145, 105—110 (англ.; рез. франц., нем.).—Инициирующую способность перечисленных в заглавии в-в при 60—120° исследовали на примере сополимеризации (СП) стирола (I) с метилметакрилатом (II), взятых в эквимолярном соотношении. Тетраацетат свинца является весьма малоэффективным инициатором свободнорадикальной СП **I** и **II**. Еще более слабыми инициаторами оказались *п*-толуолсульфонилазид и система сахарин — диметиланилин. N-бромамид янтарной к-ты ингибирует как СП **I** и **II**, так и гомополимеризацию **I**, но инициирует гомополимеризацию **II**. Предполагается, что взаимодействием N-бромимида янтарной к-ты или его фрагментов со стирольными радикалами приводит к обрыву цепи. Фторборат фенилдиазония эффективно инициирует катионную СП **I** и **II**; строение инициирующего иона не установлено. А. Литманович

9Р45. Сополимеризация 2-метил-5-винилпиридина. Tamikado Takashi. The copolymerization of 2-methyl-5-vinylpyridine. «Makromolek. Chem.», 1960, **38**, 85—95 (англ.; рез. нем.).—Сополимеризацию 2-метил-5-винилпиридина (I) со стиролом (II), метилметакрилатом (III), метилакрилатом (IV) и акрилонитрилом (V) изучали в присутствии динитрила азоизо-

масляной к-ты при 60° электрометрич. титрованием в смеси ледяной уксусной к-ты и ацетонитрила. Получены следующие величины для констант сополимеризации r_1 и r_2, а также Q и e: для сополимеризации II с I 0,812, 0,91, 0,76, —0,2; III с I 0,46, 0,61, 1,04, —0,7; IV с I 0,172, 0,88, 1,05, —0,8; V с I 0,116, 0,27, 0,38, —0,7.

А. Ревзин

9Р46. **Сополимеризуемость винилпиридинов.** Tamikado Takashi. Copolymerizability of vinylpyrid. «J. Polymer Sci.», 1960, 43, № 142, 489—500 (англ.; рез. франц., нем.).—См. РЖХим, 1960, № 8, 35503.

9Р47. **Скорость полимеризации и относительные скорости сополимеризации некоторых эпоксидов при образовании линейных полиэфиров.** Bailey F. E., Jr, France H. O., Rates of polymerization and relative copolymerization rates of some epoxides in the formation of linear polyethers. «J. Polymer Sci.», 1960, **45**, № 145, 243—246 (англ.).—Описана сополимеризация окиси этилена (I) с окисью пропилена (II), аллилглицидиловым эфиром, окисью стирола, двуокисью 4-винилциклогексана, моноокисью бутадиена, окисью дипентена и моноокисью винилциклогексена, а также II с окисью стирола и аллилглицидиловым эфиром. В качестве катализаторов использовались $ZnCO_3$, кальциевая соль этиленгликоля, амид кальция и дибутилцинк. I в среднем в 1,3 раза более активна при сополимеризации, чем остальные окиси, активность которых примерно одинакова. Общая скорость полимеризации сильно зависит от строения мономера. Скорость полимеризации I наибольшая, с увеличением степени замещения атомов Н она уменьшается. Предложен механизм р-ции полимеризации. Отмечено, что все перечисленные катализаторы при гомополимеризации II и глицидиловых эфиров дают фракцию стереорегулярного полимера, причем наибольшей стереоспецифичностью обладает дибутилцинк.

В. Якубович

9Р48. **Сополимеризация высших алкилвиниловых эфиров. VI. Сополимеризация винилиденхлорида и свойства сополимеров.** Акадзомэ Г., Сакан С., Тоси Я., Муран К. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 185, 558—561 (японск.; рез. англ.).—Сополимеризация винилиденхлорида (I) с высшими алкил(*н*-октил — *н*-октадецил)виниловыми эфирами (Э) проведена при 50° в присутствии перекиси бензоила. Значения r_1 и r_2 для систем I — винилоктиловый Э, I — винилдодециловый Э и I — винилоктадециловый Э соответственно составляют 1,35 ± 0,15 и 0,0 ± 0,2; 1,30 ± 0,15 и 0,0 ± 0,2; 1,50 ± 0,15 и 0,0 ± 0,3. С увеличением конц-ии винилового Э в смеси мономеров значения приведенной вязкости сополимеров и скорости сополимеризации уменьшаются. На основании данных, полученных при измерении разрывной прочности, удлинения, уд. веса и растворимости в органич. р-рителях сополимеров, проведена оценка пластифицирующего действия высших алкилвиниловых Э. Исследовано также влияние длины алкильной цепи виниловых Э на пластифицирующие свойства Э.

По резюме авторов

9Р49. **Кинетика ингибирования полимеризации стирола. I. Влияние стабильных свободных радикалов.** Тюдеш Ф., Бережных Т. Ф., Азори М. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 24, № 1, 91—106 (рез. нем., англ.).—Описан синтез 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразила (I). I растворим в органич. р-рителях (с фиолетовым окрашиванием); при 80° в бензоле в присутствии воздуха I практически не расходуется; I имеет хорошо разрешенный спектр ЭПР со сверхтонкой структурой. Дилатометрически изучена кинетика инициированной полимеризации стирола при 50° в присутствии ингибиторов (И) — I или радикала Банфилда (II). Конц-ию И в индукционном периоде (τ) измеряли спектрофотометрически. Путем теоретич. обсчета кинетич. кривых, проведенного с учетом элементарных р-ций И + R → полимер и И + + M → R (1) (где M — мономер, R — радикал-носитель цепи), а также с учетом замедляющего действия продукта (А) образующегося из И по окончании τ, определена скорость инициирования, совпадающая с указанной в литературе, а также показано, что в случае II А не оказывает существенного влияния на дальнейший ход полимеризации; в случае I отношение констант (k) скоростей для р-ций R + M → R (2) и R + A (3) k_3/k_2 равно 15,8. В случае И = II период полупревращения II по р-ции (1) равен 17 час.

Г. Королев

9Р50. **О механизме полимеризации этилена на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта.** Cossee P. On the reaction mechanism of the ethylene polymerization with heterogeneous Ziegler — Natta catalysts. «Tetrahedron Letters», 1960, № 17, 12—16 (англ.).—Рассмотрен механизм полимеризации C_2H_4 на катализаторе α-$TiCl_3$ — AlR_3. Предполагается, что активным центром является расположенный на поверхности кристалла ион Ti, у которого удален один из ионов Cl, а другой замещен на алкильную группу. Полимеризация протекает через образование π-комплекса между олефином и Ti, сопровождающееся разрыхлением связи Ti — R; вхождение мономерной единицы в цепь осуществляется путем миграции алкильного остатка R. Таким образом, AlR_3 производит алкилирование и восстановление Ti участвует в обрыве и переносе цепи, но не участвует в актах роста.

А. Арест-Якубович

9Р51. **Виниловая полимеризация, катализированная системой аммиак — триэтилбор.** Noro Ken, Kawazura Hiroshi. Vinyl polymerization with ammoniatriethylboron. «J. Polymer Sci.», 1960, **45**, № 145, 264—265 (англ.).—Изучена каталитич. активность $[H_3N\text{—}B(C_2H_5)_3]$ (I) в полимеризации (ПМ) винильных соединений (винилацетата, винилбензоата, метил- и бутилакрилата, метилметакрилата, акрилонитрила, винилтолуола, стирола, винил-*н*-бутилового эфира). Установлено, что I является таким же активным катализатором, как и $B(C_2H_5)_3$, но, в отличие от последнего, не воспламеняется на воздухе при 20°. Показано, что I инициирует ПМ винилацетата как на свету, так и в темноте, а также при очень низких т-рах и в присутствии избытка NH_3. ПМ винилацетата протекает как в массе, так и в р-ре, суспензии или эмульсии. При —78° скорость ПМ очень низка, что связывается со слабой диссоциацией I при низких т-рах.

Л. Золотаревская

9Р52. **Соли щелочных металлов с соединениями триарилбора в качестве инициаторов полимеризации некоторых винильных и диеновых соединений.** Nakayama Yukio, Furukawa Junji, Tsuruta Teiji, Yamauchi Junnosuke. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 8, 1477—1479, А 82 (японск.; рез. англ.).—Исследована полимеризация (ПМ) некоторых винильных и диеновых соединений, инициируемая солями щел. металлов с три-α-нафтилбором (I) или с трифенилбором (II). В случае соединений типа MI и MII полимеризация акрилонитрила (III) протекает с большой скоростью, а метилметакрилат (IV) полимеризуется очень медленно. Винилацетат, стирол (V), изопрен и бутадиен не полимеризуются в присутствии указанных катализаторов (за исключением калиевой соли I, инициирующей ПМ V). Соединения типа M_2I катализируют ПМ некоторых винильных и диеновых соединений (III, IV, V, изопрена и бутадиена, причем два последних мономера полимеризуются с колич. выходом). На основании результатов, полученных при сополимеризации IV и V или III и V в присутствии M_2I, установлен анионный механизм ПМ. Li_2I и Na_2I (судя по строению синтезированных с их помощью полибутадиена и полиизопрена) по инициирующим свойствам ближе к K и Na, чем к радикальным инициаторам. По резюме авторов

9Р53. Полимеризация изобутилена при ультранизких температурах. Kennedy J. P., Thomas R. M. Polymerization of isobutene at ultra low temperatures. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 229 (англ.).—Описана полимеризация изобутилена при —180°. Р-цию проводили в пропане (пропан : изобутилен = 9 : 1), катализатор ($AlCl_3$) растворяли в смеси этилхлорид-винилхлорид; реактор из нержавеющей стали погружали в баню со смесью изопентан-пропан (9 : 1), охлаждаемую жидким азотом. Найдено, что полимеризация протекает с высокой скоростью без индукционного периода. Образуется полимер со степенью полимеризации $2{,}17 \cdot 10^5$, тогда как в аналогичных условиях при —78° степень полимеризации $1{,}6 \cdot 10^4$. А. Арест-Якубович

9Р54. Катализаторы на основе переходных металлов. IV. Роль валентности в катализаторах низкого давления. Carrick Wayne L., Chasar Andrew G., Smith Joseph J. Transition metal catalysts. IV. Role of valence in low pressure catalysts. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 20, 5319—5324 (англ.).—При добавлении р-ра $AlBr_3$ и VCl_4 в циклогексане к р-ру $Sn(C_6H_5)_4$ в циклогексане образуется комплекс, катализирующий полимеризацию этилена при 65° и атм. давлении. Образование каталитич. системы сопровождается переходом $V^{4+} \rightarrow V^{2+}$ и образованием дифенила, причем кол-ва V^{2+} и дифенила (определенные полярографич. анализом и по ИК-спектрам соответственно) согласуются с предположением о протекании р-ции типа $(C_6H_5)_2VCl_2 \rightarrow C_6H_5—C_6H_5 + VCl_2$. Восстановление V^{4+} в V^{2+} осуществлено также с помощью $Zn(C_6H_5)_2$, (*изо*-$C_4H_9)_3Al$ и *изо*-$C_4H_9AlBr_2$. Во всех случаях, чем легче происходит образование V^{2+}, тем система активнее катализирует полимеризацию этилена. Аналогично ведет себя и катализатор на основе Ti. Предполагается, что в процессе формирования катализатора образуется неустойчивое металлорганич. соединение переходного металла в его высшем валентном состоянии, при разложении которого выделяется соединение $V^{2+}(Ti^{2+})$, обладающее каталитич. активностью само по себе или в виде комплекса с восстанавливающим агентом. Обсужден механизм роста цепи в присутствии рассматриваемых катализаторов. Восстановление переходного металла в низшее валентное состояние уменьшает его электроотрицательность, тем самым усиливая полярность связи С—М, что способствует внедрению мономера (координационно связанного с активным центром) в растущую полимерную цепь. Сообщение III см. РЖХим., 1960, № 24, 99296. А. Литманович

9Р55. Влияние типа катализатора на структуру поли(β-винилоксиэтилметакрилата). Lal Joginder, Devlin E. F., Trick G. S. Effect of type of catalyst on structure of poly(β-vinyloxyethyl methacrylate). «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 144, 523—529 (англ., рез. франц., нем.).—ИК-анализ и измерение т-ры стеклования полимеров, полученных из β-винилоксиэтилметакрилата (I) на циглеровском катализаторе катионного типа, показывают, что эти полимеры имеют по существу одинаковую структуру: поливинилэфирная главная цепь с метакрилатэтильными привесками. Полимер, полученный на анионном катализаторе, имеет другую структуру: метакрилатная главная цепь с винилоксиэтильными привесками. Эти данные говорят о том, что полимеризация I на катализаторе циглеровского типа носит катионный характер. Полимеризация I с помощью триэтилбора дает сшитый материал, сходный по структуре с полимерами, полученными с помощью перекисных катализаторов. А. Коробко

9Р56. Получение монодисперсного поли-α-метилстирола под действием щелочного металла. Wenger Franz. Monodisperse poly-(α-methylstyrene) by alkali metal initiation. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 16, 4281—4284 (англ.).—Короткие цепи дианионов, полученные в гетерогенной р-ции между Na и α-метилстиролом в тетрагидрофуране при 25°, используются для очистки α-метилстирола от загрязнений и инициирования полимеризации при —78°. Два полимера, полученные из α-метилстирола с различным содержанием загрязнений и очищенные указанным способом, фракционировали, причем отношения $_{вес}/M_{числ}$ для них оказались равными 1,05 и 1,06, что указывает на эффективность очистки и неактивность продуктов взаимодействия загрязнений с дианионами в процессе полимеризации. Предложен механизм образования дианионов с короткими цепями. А. Непомнящий

9Р57. Сополимеры диметилкетена с кетонами. Natta Giulio, Mazzanti Giorgio, Pregaglia Gianfranco, Binaghi Marco. Alternating copolymers of dimethylketene with ketones. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 20, 5511—5512 (англ.).—При добавлении бутиллития к р-ру диметилкетена (I) и ацетона (II) в толуоле при —60° происходит быстрая полимеризация. После осаждения метанолом выделен белый твердый полимер (ПМ), [η] которого в хлороформе при 30° составляет ~0,4. ПМ растворим в кипящем бензоле и диоксане и высоко кристалличен. Анализ ПМ показал, что I и II содержатся в нем в мол. соотношении 1 : 1 и что он представляет собой чередующийся сополимер, имеющий строение $—C(CH_3)_2O—$ $—[COC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]_n—COC(CH_3)_2—$. Полимеризация смеси I и II в мол. соотношениях I : II < 1 всегда приводит к образованию такого сополимера. При I : II > 1 образуется также гомополимер I. При полимеризации смеси I и ацетофенона образуется чередующийся сополимер, рентгенограмма которого показывает аморфную структуру. В. Якубович

9Р58. Полимеризация винилхлорида под действием *н*-бутиллития и эфирата трехфтористого бора. Кавай В., Цуцуми К. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 184, 475—477 (японск.; рез. англ.).—Сообщено, что смесь *н*-$C_4H_9Li — BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ является активным катализатором полимеризации винилхлорида, причем образующийся полимер, по данным ИК-спектроскопии рентгенографии, обнаруживает кристалличность. По резюме авторов

9Р59. Анионная полимеризация акриламида. Ямасита Ю., Ито Т. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 10, 1746—1751, A 97 (японск.; рез. англ.).—Исследована анионная полимеризация акриламида (I) в бензоле в присутствии различных соединений с длинными алкильными цепями. Установлено, что в присутствии $C_{11}H_{23}CO_2H$, $C_{11}H_{23}CONH_2$ и $C_{11}H_{23}CO_2CH_3$ I не полимеризуется, а в присутствии $C_{12}H_{25}OH$ или $C_{12}H_{25}SH$ наблюдается образование продукта присоединения. Из резюме авторов

9Р60. Полимеризация аллилбензола с помощью гетерогенных катализаторов. D'Alelio G. F., Finestone A. B., Taft L., Miranda T. J. The polymerization of allylbenzene with heterogeneus catalysts. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 83—89 (англ.; рез. франц., нем.).—Аллилбензол (I) не полимеризуется в присутствии таких анионных катализаторов, как Na, Cs и $Al(C_2H_5)_3$ (II), при 0 и 20°, а также в присутствии II, $TiCl_2$, $TiCl_3$ и $TiCl_4$ (III) при 50°. С помощью гетерогенно-каталитич. систем II — $TiCl_2$ и II — $TiCl_3$ удалось получить из I вязкие масла, при применении системы II—III наряду с вязкими маслами образуются твердые полимеры I, выход которых максимален при II : III = 1 : 1. При II : III = 5 : 1 протекает изомеризация I в β-метилстирол. При низких отношениях II : III образуются вязкие масла, в состав которых входят циклич. димер и тример β-метилстирола (по данным ИК-спектров). Нерастворимая в горячем толуоле фракция твердого полимера I обнаруживает кристаллич. структуру. А. Литманович

9P61. **Изотактические полимеры.** Fernández M. Andreu. Polímeros isotácticos. «Rev. plást.», 1960, **11**, № 65, 290—295, 309 (исп.).—Обзор. Библ. 21 назв.

9P62. **Изучение пространственной структуры высокополимеров.** Sakaguchi Yasuyoshi. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, **17**, № 182, 333—336 (японск.; рез. англ.).—В предположении, что скорость присоединения мономера к полимерному радикалу зависит от стереоструктуры концевого реакционноспособного звена последнего, теоретически получены выражения для функций распределения сегментов с определенным типом пространственной структуры (изотактич. или синдиотактич.) в полимерных цепях. По резюме автора

9P63. **Новая каталитическая система для стереоспецифической полимеризации ацетилена.** Green M. L. H., Nehme M., Wilkinson G. A new catalytic system for the stereospecific polymerisation of acetylene. «Chemistry and Industry», 1960, № 36, 1136 (англ.).—Показано, что комплексы Ni и Co, напр. $[(н\text{-}C_4H_9)_3P]_2NiCl_2$, $[(н\text{-}C_3H_7)_3P]_2NiBr_2$, $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CNS)_2$, восстановленные $NaBH_4$ в тетрагидрофуране, инициируют полимеризацию C_2H_2. Полученный черный полимер легко поглощает H_2O, O_2 и Cl_2. Предполагают, что в инициировании полимеризации принимают участие комплексы, содержащие связь металл — водород. См. также РЖХим, 1961, 4P43. А. Арест-Якубович

9P64. **Стереоблокполимеры ацетальдегида.** Fujii Hiroyasu, Furukawa Junji, Saegusa Takeo, Kawasaki Akihiro. Stereoblock polymer of acetaldehyde. «Makromolek. Chem.», 1960, **40**, № 3, 226—228 (англ.).—Путем полимеризации ацетальдегида в присутствии катализатора Al_2O_3, обработанного $Zn(C_2H_5)_2$, приготовлены стереоблочные полимеры (ПМ), содержащие аморфные и кристаллич. области. Полученные ПМ менее эластичны, чем аморфные, а по растворимости занимают промежуточное положение между аморфными и кристаллич. Напр., стереоблочные ПМ полностью растворимы в $CHCl_3$ и частично в CH_3OH (аморфные ПМ полностью растворимы в CH_3OH, а кристаллич. только частично в $CHCl_3$). Изучены ИК-спектры ПМ и показано, что растворимая в CH_3OH фракция состоит из довольно больших кристаллич. участков, химически связанных с аморфными областями. Нерастворимая в CH_3OH фракция включает небольшое кол-во аморфных областей, связанных с кристаллич. участками. Л. З.

9P65. **Изотактические сополимеры стирола и 4-метил-1-пентена.** Anderson I. H., Burnett G. M., Tait P. J. T. Isotactic copolymers of styrene and 4-methylpent-1-ene. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 225—226 (англ.).—При сополимеризации стирола и 4-метил-1-пентена с помощью катализатора $\alpha\text{-}TiCl_3 — Al(C_2H_5)_3$ образуется сополимер, полиолефиновая цепь которого включает >30% стирольных единиц. Сополимер обладает достаточно высокой степенью кристалличности. А. Коробко

9P66. **Реакции низкомолекулярных органических соединений под воздействием γ-излучения Co^{60}. II. Полимеризация стирола.** Hamashima Motome. «Токё котё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo», 1960, **55**, № 7, 223—229, 25 «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1150—1154, A80—A81 (японск.; рез. англ.).—Исследовано ускоряющее действие добавок на радиационную полимеризацию (ПМ) стирола при ~20° в вакууме. Коэф. ускорения $R_E = R_P \cdot R_M$, где R_P — отношение скоростей ПМ, а R_M — отношение мол. весов полимера в присутствии и в отсутствие добавок. С изменением конц-ии монофункциональных добавок (кроме нитробензола) в интервале 0,02—0,2 *моль/л* меняются значения R_P и R_M, но R_E почти не изменяется. В случае бифункциональных добавок (при конц-ии ~0,1 *моль/л*) изменяется значение R_E. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 2P98. По резюме автора

9P67. **Полимеризация ацетилена, фотоиндуцированная диметилдисульфидом.** Takezaki Yoshimasa, Kawakita Akihiko. Polymerization of acetylene photoinduced by dimethyl disulfide. «Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.», 1960, **38**, № 4, 290—298 (англ.).—Изучали явление уменьшения давления при фотолизе (λ 2537 А) паров диметилдисульфида (I) в присутствии C_2H_2. Продукты фотолиза анализировали главным образом методом газовой хроматографии. В газовой фазе обнаружен лишь CH_4 (Ф = 0,053); в жидкой фазе установлено присутствие $CH_3SCH{=}{=}CHSCH_3$, а также двух неидентифицированных соединений. Скорость падения давления пропорциональна интенсивности облучения, давлению C_2H_2 и не зависит от давления I. Следы NO уже при содержании 1/1500 от кол-ва C_2H_2 существенно снижают скорость падения давления I. Авторы предлагают механизм р-ций, по которому падение давления обусловлено р-цией полимеризации C_2H_2, инициируемой радикалом CH_3S, образующимся при фотолизе I. Полимеризация обрывается при добавлении NO за счет р-ции $CH_3S + NO = CH_3SNO$. Энергия активации развития цепи равна 3,2 *ккал/моль*. В. Дуженков

9P68. **Полимеризация перфторбутина-2.** Brown Henry C., Gewanter Herman L. Polymerization of perfluorobutyne-2. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 11, 2071—2072 (англ.).—При γ-облучении (Co^{60}, мощность дозы $3{,}6 \cdot 10^5$ рентгенов в 1 час) перфторбутина-2 образуется белый полимер — полиперфторбутин (I), нерастворимый в органич. р-рителях. Проведено сравнение свойств I и политетрафторэтилена и показано, что в отличие от последнего I при нагревании до 550° не выделяет газообразных продуктов, а после 4-часового нагревания при 630° только ~40 вес.% образца превращается в газообразные продукты. Путем элементарного анализа показано, что полученный продукт является полимером перфторбутина с эмпирич. ф-лой C_4F_6. Изучены ИК-спектры I. Предполагают, что I имеет сильно разветвленную структуру с большим числом поперечных сшивок. Л. Золотаревская

9P69. **Механизм образования полиацетальдегида при плавлении кристалла мономерного ацетальдегида.** Letort Maurice, Richard André-Jean. Mécanisme de formation du polyacétaldéhyde par fusion du cristal d'acétaldéhyde monomère. «J. chim. phys. et phys.-chim.», 1960, **57**, № 9, 752—761 (франц.).—Полиацетальдегид (ПА) получается в результате плавления кристаллов мономера при —123,3°. Рентгенографич. анализом этих кристаллов при —140° обнаружено существование в них весьма сжатых нитевидных последовательностей молекул CH_3CHO. Взаимные ориентации отдельных молекул в этих «нитях» как бы предопределяют строение будущей полимерной цепочки ПА. Сам по себе процесс полимеризации, протекающий по ионному механизму, облегчается тем обстоятельством, что молекулы CH_3CHO заключены в кристаллич. решетку. Подробно проанализированы кинетич. и геометрич. аспекты прорастания полимерных цепочек при плавлении кристалла. Этот анализ позволяет объяснить, почему вопреки ожиданиям в результате не получается стереорегулярный синдиотактич. эластомер ПА: такая конформация, вынуждаемая кристаллич. решеткой, энергетически не является наиболее выгодной из-за чрезмерного сближения метильных групп. Кристаллич. решетка обеспечивает лишь наиболее выгодные условия для протекания полимеризации, но растущая (в расплаве) цепочка приобретает менее напряженную и менее упорядоченную конформацию. Получающийся эластомер характеризуется рентгенографич. периодами, 7,2 и 39 А, которые могут быть интерпретированы в терминах «возмущений синдиотактич. цепи». С. Френкель

9Р70. Физико-химический синтез блок-сополимеров. Ceresa R. J. The physico-chemical synthesis of block copolymers. «Polymer», 1960, 1, № 3, 397—399 (англ.).— Ряд винильных мономеров (стирол, метилметакрилат, винилацетат) полимеризовали в присутствии кислорода и небольших кол-в сшивающего агента. Образовавшемуся умеренно сшитому полимеру давали набухать в парах «чужого» мономера, являющегося р-рителем данного полимера (стирол, акрилонитрил, винилиденхлорид, винилацетат, метилметакрилат). Набухший полимер нагревали; распад образовавшихся во время гомополимеризации внутрицепных перекисных групп инициировал полимеризацию второго мономера с образованием блок-полимера. Дополнительным источником свободных радикалов для блок-сополимеризации были «механич.» разрывы С—С-связей при набухании. С. Френкель

9Р71. Полимеризация акрилонитрила и стирола в присутствии полибутадиена. Уэмура К., Ида Ф., Наканиси Т. «Кагаку то когё, Sci. and Ind.», 1960, 34, № 9, 389—393 (японск.; рез. англ.).—Привитая полимеризация (ПМ) акрилонитрила и стирола на полибутадиене проведена при 50° в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной к-ты. Установлено, что полибутадиен замедляет ПМ мономеров; скорость ПМ пропорциональна конц-ии мономеров в степени 1,2. В отличие от перекиси бензоила в присутствии динитрила азоизомасляной к-ты стирол полимеризуется в 2 раза быстрее, но эффективность прививки уменьшается. Из резюме авторов

9Р72. Полимеризация несопряженных диенов. Колесников Г. С., Давыдова С. Л. «Успехи химии», 1960, 29, № 12, 1474—1486.—Обзор. Библ. 54 назв.

9Р73. К вопросу получения полиамидов из нейтральных эфиров дикарбоновых кислот и ароматических диаминов. Федотова О. Я., Курочкин А. С. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 11, 1688—1691 (рез. англ.).—Изучена поликонденсация *м*-толуилендиамина с диметиловыми, диэтиловыми и дибутиловыми эфирами адипиновой и себациновой к-т, которые по сравнительной активности в зависимости от спирт. радикала могут быть расположены в ряд: диметиловый > диэтиловый > дибутиловый, а зависимости от к-ты — в ряд: адипинат > себацинат. Получены полиамиды с мол. весом 500—4000. При изучении влияния т-ры на скорость р-ции *м*-толуилендиамина с диметиловым эфиром дикарбоновой к-ты и на свойства образующихся полиамидов установлено, что при 180° получаются сиропообразные низкомолекулярные полимеры с уд. вязкостью 0,5%-ных р-ров 0,024, легко растворяющиеся в обычных органич. р-рителях. С повышением т-ры до 260° мол. вес полимеров увеличивается и соответственно снижаются коэф. омыления и аминные числа. Выше 260° происходит деструкция, приводящая к снижению мол. веса и потемнению полимера. Применение ортофосфорной к-ты (2,5% от веса исходных в-в) приводит к значительному повышению мол. веса полиамида. Показано, что, используя эфиры различного строения, можно получить полиамиды с разнообразными мол. весами. Л. Золотаревская

9Р74. Синтез и исследование продуктов взаимодействия 4,4′-диоксидифенил-2,2-пропана и дифенилового эфира угольной кислоты. Лосев И. П., Смирнова О. В., Смурова Е. В. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 11, 1665—1670 (рез. англ.).— Методом переэтерификации получены поликарбонаты (ПКР) с мол. весом 20 000—30 000. Исследовано влияние различных факторов на кинетику процесса поликонденсации (ПК) дифенилкарбоната (I) и диана (II). Установлено, что указанная р-ция имеет ступенчатый характер. Избыток I и II ведет к заметному повышению мол. веса, однако избыток I имеет преимущественное значение. Небольшой вакуум (50—60 *мм*) в первой стадии ПК и достаточно глубокий (1—2 *мм*) во второй способствует резкому увеличению мол. веса полимера. Применение инертного газа во второй стадии ПК снижает мол. вес полимера. Оптимальные условия ПК в первой стадии: т-ра 200—210°, продолжительность 45 мин., во второй: 220—280°, 5—6 час. Наилучшими катализаторами процесса ПК являются соединения четырехвалентного титана и, особенно, окись цинка. Путем фракционирования образцов ПКР с различными средними мол. весами методом дробного осаждения исследована полидисперсность ПКР (р-ритель — метиленхлорид, осадитель — метанол). Показано, что дифференциальная кривая для ПКР, полученного методом переэтерификации, имеет один максимум, соответствующий среднему мол. весу полимера. Для получения ПКР, имеющего практич. значение, необходимо соблюдение мол. соотношения I : II = 1,5 : 1 или 1,2 : 1. Л. Золотаревская

9Р75. К вопросу о механизме полимеризации ε-капролактама. IV. Полимеризация в присутствии воды и либо амина, либо карбоновой кислоты. Heikens D., Hermans P. H., Want G. M. van der. On the mechanism of the polymerization of ε-caprolactam. IV. Polymerization in the presence of water and either an amine or a carboxylic acid. «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 144, 437—448 (англ.; рез. франц., нем.).—С целью выяснения специфич. роли карбоксильных и аминных концевых групп на механизм полимеризации капролактама (I) в присутствии воды исследовали влияние на р-цию добавок (~1 мол.%) гексаметилендиамина и адипиновой или себациновой к-т, конц-ию которых в ходе полимеризации определяли методом хроматографии на бумаге после удаления I возгонкой. Из полученных кинетич. данных сделан вывод, что рост цепи протекает в основном за счет присоединения I к NH_2-группе, причем р-ция катализируется COOH-группой. Аминогруппа не оказывает каталитич. влияния ни на образование концевых групп, ни на их исчезновение вследствие поликонденсации. Напротив, исследованные к-ты заметно ускоряют образование концевых групп. Показано также, что константа равновесия р-ции поликонденсации не зависит от избытка концевых NH_2- или COOH-групп. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 5Р58. Н. Мотовилова

9Р76. Поликонденсация алкилендихлоридов с алкиленполиаминами. Suen T. J., Senior A., Swanson D. L., Jen Y. Polycondensation of alkylene dichlorides with alkylene polyamines. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 146, 289—303 (англ.; рез. франц., нем.).—Описана р-ция поликонденсации этилендихлорида и 3,3″-имино-*бис*-пропиламина, приводящая к образованию либо высокомолекулярного растворимого полимера, либо нерастворимого геля в зависимости от условий р-ции. Проведена оценка эффективной функциональности 3,3″-имино-*бис*-пропиламина, оказавшейся равной 2,9 по данным о гелеобразовании и 3,5 по данным об относительных скоростях р-ций с участием первичных и вторичных аминогрупп. С учетом найденных величин функциональности рассмотрена кинетика р-ции этерификации. Ю. Липатов

9Р77. Исследование реакции полиэтерификации на границе раздела фаз. Лосев И. П., Смирнова О. В., Фортунатов О. Г., Неклюдов А. Д. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 11, 1659—1664 (рез. англ.).—Синтезированы полиэфиры на основе хлорангидридов адипиновой, себациновой, терефталевой к-т и этиленгликоля, бутандиола-1,4, резорцина, 4,4″-диоксидифенил-2,2-пропана (диана), 4,4″-диоксидифенил-1,1-циклогексана и 4,4″-диоксидифенилметилэтилметана методом гетерофазной поликонденсации. Закономерности протекания р-ции исследованы на примере р-ции между 4,4″-диоксидифенил-2,2-пропаном (дианом) и хлорангидридом терефталевой к-ты. Описаны свойства полученных полимеров, в частности их

способность к пленкообразованию. Выяснено влияние соотношения конц-ий р-ров реагирующих в-в, т-ры р-ции, ее продолжительности и кол-ва щелочного агента на мол. вес получаемых полиэфиров из диана и хлорангидрида терефталевой к-ты. Ю. Липатов

9Р78. **Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α-аминокислот и пептидов. Сообщение 11. Совместная поликонденсация эфиров и N-карбоновых ангидридов D,L-аланина и глицина.** Порошин К. Т., Хургин Ю. И., Прохорова Н. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 9, 1687—1692.—Изучали взаимодействие ангидрида N-карбокси-D,L-аланина (I) с этиловым эфиром глицина (II) и этилового эфира D,L-аланина (III) с ангидридом N-карбоксиглицина (IV). При исходном соотношении I : II = 0,5 выход твердой фазы за 120 час. достигает 25%, продукты р-ции в основном образуются за счет I. При I : II = 0,08 скорость р-ции значительно снижается (выход твердой фазы за 120 час. ~3,5%). Взаимодействие III и IV в аналогич. условиях протекает медленнее, чем наблюдалось для I и II. Так, при IV : III = 0,08 за 150 час. содержание III в реакционной смеси почти не изменилось. На основании опытных данных авторы заключают, что N-конечные аминокислоты включаются в состав пептидов путем присоединения N-карбоновых ангидридов, а эфиры аминокислот являются инициаторами поликонденсации ангидридов. Сообщение 10 см. РЖХим, 1960, № 13, 55749. А. Литманович

9Р79. **Полимеризация ацетона.** Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Паписов И. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 5, 1098—1099.—Тепловой эффект полимеризации (ПМ) ацетона (I) по расчету отрицателен (—6 *ккал/моль*); поэтому I может полимеризоваться лишь в условиях предварительного упорядочения молекул мономера, что уменьшает абс. величину изменения энтропии при ПМ. ПМ I осуществлена методом совместной конденсации молек. пучков (РЖХим, 1960, № 2, 7576) мономера и инициатора (Mg). ПМ I протекает, по-видимому, мгновенно в момент осуществления фазового перехода типа беспорядок — порядок в застеклованном I. Полиацетон растворим в I и весьма неустойчив. Уд. вязкость р-ра полученного полимера в I при конц-ии 0,5 *г/100 мл* равна 0,6. А. Литманович

9Р80. **Некоторые новые представления в области окисления.** Mayo Frank R. Some new ideas on oxidation. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 7, 614—618 (англ.).—Обзор. Библ. 56 назв. Х. Багдасарьян

9Р81. **Окисление полиолефинов. Сообщение 1. Поведение полиэтилена низкого давления при термическом окислении. Сообщение 2. Химическое и ИК-спектроскопическое исследования окисленного полиэтилена низкого давления.** Grafmüller F., Husemann E. Über die Oxydation von Polyolefinen. 1. Mitt. Verhalten von Niederdruckpolyäthylen bei der thermischen Oxydation. 2. Mitt. Chemische und IR-spektroskopische Untersuchung von oxydiertem Niederdruckpolyäthylen. «Makromolek. Chem.», 1960, 40, № 3, 161—171; 172—188 (нем.; рез. англ.).—*1.* Термическое окисление (ОК) полиэтилена (I) низкого давления в присутствии O_2 исследовано в р-ре и твердом состоянии при 120°. Установлено, что вязкость р-ра I уменьшается по мере протекания ОК, причем в р-рах хлорбензола и *о*-дихлорбензола вязкость падает сильнее, чем в р-ре *п*-ксилола. Вязкость твердого I в начале ОК падает, затем вследствие поперечного сшивания в I наблюдается образование нерастворимой фракции. Осмометрич. определение мол. веса показало, что уменьшение вязкости происходит не вследствие циклизации, а в результате деградации макромолекул. При ОК расплава I при 180° вскоре после начала р-ции образуются нерастворимые продукты.

2. Исследованы соединения, полученные при термич. ОК I низкого давления. При ОК I в р-ре образуются ОН-, СО- и СООН-группы, идентифицированные соответственно в виде производных 3,5-динитробензобензоила, 2,4-динитрофенилгидразонов и посредством титрования. Поперечные связи сшитого при ОК I идентифицированы как эфирные связи путем кислотного или щел. гидролиза и восстановительного расщепления с помощью $LiAlH_4$, а также по данным ИК-спектроскопии. Установлено, что при ОК р-ция поперечного сшивания ускоряется к-тами, а деградация — щелочами. При ОК твердого I (120°) в качестве побочных продуктов образуются CO, CO_2 и вода. В *о*-дихлорбензольных и *п*-ксилольных р-рах I установлено наличие воды и воды и CO_2 соответственно. Наличие свободных радикалов, образовавшихся при разложении динитрила азоизомасляной к-ты и перекиси бензоила, не оказывало влияния на ход ОК. Уксусный ангидрид, уксусная и изомасляная к-ты при ОК I в *п*-ксилоле ускоряют его деградацию, а муравьиная, пропионовая и щавелевая к-ты, а также фталевый ангидрид и гидрохинон в аналогич. условиях оказывают замедляющее действие. При ОК I в *о*-дихлорбензоле добавка уксусного ангидрида замедляет деградацию. Серная, *п*-толуолсульфоновая и монохлоруксусная к-ты при ОК I в *п*-ксилоле не оказывают значительного влияния на вязкость р-ра. Р. А.

9Р82. **Термическая деполимеризация поли-α-метилстирола в растворе.** Grant D. H., Vance E., Bywater S. Thermal depolymerization of poly-α-methylstyrene in solution. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 11, 1697—1703 (англ.).—Изучена термич. деполимеризация (ТД) поли-α-метилстирола (I) в р-рах декалина и дифенилового эфира. Для исследования брали I, полученный путем катионной и анионной полимеризации. ТД проводили с 5%-ными р-рами полимера (ПМ) в атмосфере N_2 при 210—240°. Глубина ТД не превышала 10%. За процессом ТД наблюдали с помощью измерения оптич. плотности р-ров при 2900 Å и газового хроматографич. анализа. Обнаружено, что скорость ТД не зависит от способа приготовления ПМ и выбора р-рителя. Скорость ТД прямо пропорциональна мол. весу ПМ и имеет первый порядок по конц-ии ПМ. Процесс ТД описывается теорией цепной деполимеризации для случая, когда длина кинетич цепи больше длины цепи молекулы ПМ (Simha and Wall, J. Phys. Chem., 1952, 56, 707). Начальная скорость образования мономера выражается ур-нием $W = 2k_i[P_N]N$, где P_N—конц-ия ПМ. Энергия активации ТД составляет 62 ± 2 *ккал*. В. Дудоров

9Р83. **Тепловая обработка облученного полипропилена.** Sobue Hiroshi, Tazima Yashio. Heat threatment of irradiated polypropylene. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4747, 315—316 (англ.).—Изучено влияние тепловой обработки на облученный полипропилен (I) посредством наблюдения за р-цией сшивания (РС) по увеличению содержания нерастворимой фракции I. Для исследования брали изотактич. I с мол. весом 270 000 и степенью кристалличности 75%. Облучение γ-лучами Co^{60} с интенсивностью $3{,}0 \cdot 10^5$ *рад/час* проводили на воздухе при 25° и в вакууме при 25 и 180°. Радикалы I, полученные при облучении в вакууме при 25°, относительно стабильны при 20°, как показало измерение электронного спинового резонанса, поэтому РС наблюдается лишь при больших дозах облучения. Прогревание I, облученного при 25°, в течение 1 часа при 180° приводит к быстрому протеканию РС. Облучение I в вакууме при 180° и на воздухе при 25° независимо от ДО не приводит к РС. Прогревание облученного при 25° на воздухе I в течение 1 часа при 150° приводит к РС, скорость которой максимальна при 29 *Мрад*, а затем падает вследствие понижения мол. веса I. Обработка результатов по ур-нию Чарлсби и Пиннера (см. РЖХим, 1959, № 18, 66863) позволила вычислить отношения p_0/q_0 (p_0 и q_0 — соответ-

ственно вероятности р-ции деструкции) и РС и ионизационные выходы РС для облученного при 25° **I**, подвергнутого и не подвергнутого тепловой обработке; значения p_0/q_0 и ионизационные выходы РС равны соответственно 0,7 и 0,16 и 0,8 и 0,1. В. Дудоров

9Р84. **Методы электронного парамагнитного резонанса в радиационной химии высокополимеров.** Ohnishi Shun-ichi, Kashiwagi Michie, Iceda Yuichi, Mitta Isamu. Electron spin resonance studies in the radiation chemistry of high polymers. «Large Radiat. Sources Ind. Vol. I. Vienna», 1960, 291—320. Discuss., 320 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Проведено исследование спектров **электронного парамагнитного** резонанса (ЭПР) 15 различных полимеров, подвергнутых действию γ-лучей, и рассмотрены различия их спектров. Спектры ЭПР радикалов полимеров, находящихся в различном агрегатном состоянии, отличны один от другого. При нагревании аморфных полимеров выше т-ры стеклования сигналы ЭПР исчезают. Установлено, что с увеличением дозы облучения до определенного предела конц-ия свободных радикалов возрастает. Различие зависимостей спектров ЭПР радикалов различных полимеров от величины дозы объясняется изменениями структуры полимеров при их облучении. Проведено также исследование кинетики образования и исчезновения свободных радикалов и влияния т-ры на последнюю; рассчитаны энергии активации этого процесса и величины половины продолжительности жизни радикалов. Исследованы р-ции взаимодействия кислорода с застрявшими радикалами; скорость этих р-ций определяли скоростью диффузии кислорода в полимер. В свете полученных автором результатов проведено также подробное рассмотрение литературных данных. Ю. Липатов

9Р85. **Исследование γ-облученных винильных полимеров методом электронного парамагнитного резонанса.** Ин Шэн-Кан, Праведников А. Н., Колмансон А. Э. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica», 1960, 26, № 3, 164—168 (кит.; рез. русск.).—При радиолизе поливинилхлорида (I) и полинитрилакриловой к-ты конц-ия свободных радикалов, определяемая методом ЭПР, уменьшается с повышением т-ры (облучение проводилось при т-рах ниже т-ры стеклования). Выход свободных радикалов при радиолизе **I** выше, чем при радиолизе полиэтилена, а выход поперечных связей меньше. Авторы считают, что свободные электроны, образующиеся при радиолизе **I**, могут захватываться полимерными молекулами. По резюме авторов

9Р86. **О механизме радиолиза полиизобутилена.** Ин Шэн-Кан, Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Медведев С. С. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica», 1960, 26, № 3, 157—163 (кит.; рез. русск.).—При радиолизе полиизобутилена зависимости скорости деструкции и сшивания от т-ры имеют один и тот же характер. Это объясняется авторами тем, что при деструкции полимера существенную роль играют вторичные радикальные р-ции. Скорость деструкции полимера в набухшем состоянии уменьшается. Если набухание происходит в толуоле, меченном C^{14}, то после облучения в полимере появляется активность, а характеристич. вязкость не изменяется. Авторы считают, что это связано с замедлением р-ции бимолекулярного диспропорционирования. Радиолиз смеси низкомолекулярной и высокомолекулярной фракции полиизобутилена (первая фракция мечена C^{14}) приводит к появлению активности в высокомолекулярной фракции. На основании этого авторы заключают, что деструкция может идти по бимолекулярному механизму.

По резюме авторов

9Р87. **Действие коронных разрядов на полиэтилен.** Hougen L. R. Effect of corona discharges on polyethylene. «Nature» (Engl.), 1960, 188, № 4750, 577—578 (англ.).—Изучено действие коронных разрядов (КР) на полиэтилен (I) и *н*-октадекан (II) как модельное в-во для I. I и II выдерживали в КР электрич. поля напряженностью 30 *кв/см* в течение 25—50 час. в атмосфере воздуха, O_2 и CO_2. За действием КР на I и II следили с помощью хроматографич. анализа продуктов их деструкции (Д); при этом частично окисленные I и II обрабатывали алюмогидридом лития в тетрагидрофуране с целью получения спиртов. Спирты из II разделяли хроматографически, а спирты из I переводили в триметилсилановые эфиры и хроматографически разделяли. В случае II обнаружены спирты только нормального строения, причем преобладает *н*-гептадеканол. Это свидетельствует о преимущественной Д II по крайним связям —С—С—. В случае I обнаружены этиленгликоль, триметиленгликоль, вода и CO_2. При Д II происходит случайный разрыв связи —С—С—. Д I и II обусловливают быстрые электроны КР. Это подтверждается тем, что степень Д пропорциональна кол-ву электронов, сталкивающихся с I и II. В. Дудоров

9Р88. **Соотношение между структурой и термостабильностью эпоксидных смол.** Ehlers Gerhard F. L. Correlation between structure and thermal stability of epoxy resins. «Polymer», 1960, 1, № 3, 304—314 (англ.).—Исследован ряд поликарбоновых к-т, ангидридов, фенолов, аминов и катализаторов в качестве отверждающих агентов для эпоксидной смолы (ЭС), полученной путем конденсации 4,4-диоксидифенилметана (I) с эпихлоргидрином. Термостабильность и прочность на изгиб полученных ЭС и их изменение в процессе старения при 230° контролировали измерением потери веса образцом ЭС и т-ры деформации при изгибе (ТДИ). Измерение потери веса образцом позволило оценить интенсивность р-ций разложения в ЭС при старении, а измерение ТДИ — получить данные о прочности первичных и вторичных связей в ЭС, а также степени сшивания ЭС при отверждении. Обнаружено, что комплекс BF_3 с амином эффективен в качестве катализатора отверждения ЭС, особенно ЭС, имеющих более чем две эпоксидных группы. Ангидридосодержащие ЭС, несмотря на некоторую нестабильность эфирной связи, обладают наивысшей ТДИ и наилучшей термостабильностью. Фенолы и амины малоэффективны в качестве отверждающих агентов и дают низкие значения ТДИ. Замена **I** в ЭС на 1,5-нафталиндиол, 4,4-диоксибифенил, 4,4-диоксидифенилсульфон, 3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат или 1,1,2,2-тетра(*п*-глицидилоксифенил)-этан повышает ТДИ, причем наиболее эффективно последнее соединение. Добавки окиси α-пинена, окиси дипентена и аллилглицидилового эфира в качестве пластификаторов к системе ЭС (на основе I) — малеиновый ангидрид (II) повышают ТДИ. Показано, что для приготовления термически стабильных ЭС с высокой прочностью на изгиб в качестве основных структурных единиц смолы следует использовать поливалентные мономеры жесткой структуры, а в качестве отвердителей — диангидриды жесткой структуры с подходящими кол-вами полимеризующихся термостабильных добавок, что приводит к получению ЭС с жесткой трехмерной структурой. В. Дудоров

9Р89. **Механизм стабилизации поливинилхлорида бариевыми, кадмиевыми и цинковыми солями карбоновых кислот. II. Изучение с помощью радиоактивных индикаторов.** Frye Alfred H., Horst Raymond W. The mechanism of polyvinyl chloride stabilization by barium, cadmium, and zinc carboxylates. II. Radioactive tracer studies. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 1—12 (англ.; рез. франц., нем.).—Образцы поливинилхлорида (I) смешивали на вальцах при т-ре 160° со стабилизаторами — бариевой, кадмиевой или цинковой солью 2-этилгексановой к-ты (II), меченной радиоактивным изотопом C^{14}. Полученные пленки выдерживали при 140—180° в течение различного времени, затем растворяли в тетрагидрофуране, осаждали I

метанолом и определяли радиоактивность полимера. Показано, что кол-во II, связываемое образцами I, изменяется в зависимости от т-ры и длительности термообработки параллельно изменению интенсивности ИК-полосы поглощения при 5,75 μ. При повторных растворениях и переосаждениях остаточная радиоактивность образцов не меняется, что доказывает образование хим. связи между I и II при термич. обработке стабилизированного полимера. Результаты, полученные методом радиоактивного индикатора, подтверждают предложенный в сообщении I (РЖХим, 1960, № 17, 72092) механизм стабилизирующего действия бариевых, кадмиевых и цинковых солей карбоновых к-т, основанный на их р-циях с подвижными атомами хлора в I. Образующийся при р-циях хлорид металла, как показали прямые опыты по введению $BaCl_2$, $CdCl_2$ и $ZnCl_2$ в I, ухудшают качество полимера — вызывают увеличение хрупкости и изменение окраски. Органич. фосфиты, например трифенилфосфит, вводимые в состав промышленных стабилизаторов I, снимают вредное действие хлоридов металлов. И. Слоним

9Р90. Реакционная способность полиэтилетерефталата; гетерогенный гидролиз соляной кислоты. Ravens D. A. S. The chemical reactivity of poly (ethylene terephthalate): heterogeneous hydrolysis by hydrochloric acid. «Polymer», 1960, **1**, № 3, 375—383 (англ.).— Для оценки доли аморфных областей в полиэтилентерефталате (I) определены начальные скорости его гетерогенного гидролиза при 70° 4—7 н. р-ром HCl. Одновременно проведена оценка кристалличности I методом рентгеноструктурного анализа. Изучена кинетика гетерогенного гидролиза трех образцов **I**: аморфного изотропного (АИ), ориентированного частично-кристаллического (ОЧ), неориентированного частично-кристаллического (НЧ). Мол. вес образцов, равный ~20 тыс., определяли по ф-ле $[\eta] = 1{,}7 \cdot 10^{-4} M_n^{0{,}83}$. Общее кол-во концевых групп на 10^6 *г* полимера вычисляли по ф-ле $N = 2 \cdot 10^6/\overline{M}_n$, где $N = 57{,}4[\eta]^{-1{,}205}$. Скорость гидролиза определяли по изменению кол-ва концевых групп во времени. Энергия активации гидролиза образцов АИ и НЧ равна 22 *ккал/моль*, а ОЧ 18 *ккал/моль*. Скорости гидролиза неориентированных образцов I (кристаллических и аморфных) практически совпадают. Скорость гидролиза ориентированного I значительно меньше. Б. Геллер

9Р91. К изучению некоторых азопроизводных поливинилового спирта и крахмала. Merle Yves. Contribution à l'étude de certains dérivés azotés de l'alcool polyvinylique et de l'amidon. «J. rech. Centre nat. rech. scient.», 1960, № 51, 91—115 (франц.).—Описано получение ряда аминированных производных поливинилового спирта (ПВС) и крахмала (КР). Эти производные являются волокнообразующими полимерами, которые хорошо окрашиваются (благодаря наличию свободных аминогрупп) кислыми красителями. Используя N-замещенные эпокси-1,2-амино-3-пропаны, можно получить модифицированные (N-замещенные, аминооксипропилированные) ПВС и КР с алифатич. (диэтиламино-) или ароматич. (фенилметиламино-) заместителями. Наилучшим реагентом является эпокси-1,2-диэтиламино-3-пропан, позволяющий получать ПВС со степенью замещения *n* до 0,48 и присоединяющийся даже в отсутствие соды, используемой с другими реагентами в качестве катализатора. Модифицированные таким образом ПВС и КР хорошо связывают кислые красители шерсти с сохранением окраски при многократном промывании. Другой класс аминопроизводных с $n = 0{,}6$ получен при ацетализации ПВС в кислой среде ω-диэтиламинопропионовым альдегидом. Все эти аминопроизводные представляют также большой интерес как ионнообменные смолы средней основности, но с повышенной скоростью обмена. В обмене участвуют почти все аминогруппы. Р-цией с окисью стирола были получены фенилоксиэтилированные ПВС и КР с $n = 0{,}8$, далее легко подвергаемые нитрованию. В случае ПВС при этом получается нитрат *n*-нитрофенилоксиэтилполивинила. Получить это соединение прямым действием на ПВС соответствующего азопроизводного окиси стирола не удается. Модифицированные последним способом полимеры растворимы во множестве органич. р-рителей и, в частности, в N,N′-диметилформамиде, но утрачивают растворимость в воде. Аминопроизводные полимеры вообще нерастворимы. ИК-спектроскопией установлено, что в процессе фиксации эпокси-1,2-диэтиламино-3-пропана на ПВС или КР происходит его изомеризация в аминоальдегид или кетон (появляется полоса, соответствующая карбонильной группе). Поэтому утрату растворимости можно объяснить образованием межцепных ацетальных мостиков в местах сближения альдегидных групп. С. Френкель

9Р92. Изучение формальдегидных смол. LI. Взаимодействие поли-2,4-диметилстирола с формальдегидом. Iguchi Teizo, Huang Chingyun, Imoto Minoru. Resins from formaldehyde. LI. Reaction of poly-2,4-dimethylstyrene with formaldehyde. «Makromolek. Chem.», 1960, **40**, № 3, 200—206 (англ.; рез. нем.).— Исследовано взаимодействие поли-2,4-диметилстирола (I), поливинилтолуола (II), полистирола (III) и 2,4-диметилэтилбензола (IV) — модельного соединения I — с формальдегидом (V). Энергия активации и константа скорости р-ции IV с V (в уксусной к-те при 60, 70 и 80° в присутствии $HClO_4$) близки к таковым для *м*-ксилола. Взаимодействие **I, II** и **III** с **V** проведено в присутствии 60%-ного водн. р-ра $HClO_4$ (р-ритель — бензолуксусная к-та) при интенсивном перемешивании. Установлено, что реакционность I по отношению к **V** выше, чем у **II**, и что **III** не взаимодействует с **V**. Сообщение L см. РЖХим, 1960, № 10, 41433. Л. Золотаревская

9Р93. Поли(4′-винил-*цис*-бензальацетофенон). Unruh C. C. Poly (4′-vinyl-cis-benzalacetophenone). «J. Polymer Sci.», 1960, **45**, № 146, 325—340 (англ.; рез. франц., нем.).—Изучали действие солнечного света на поли(4′-винил-*цис*-бензальацетофенон) (I) и на модельное соединение — 4′-этилбензальацетофенон (II). Р-ры **I** и **II** в 1,2-диметоксиэтане и приготовленные из I покрытия облучали в отсутствие O_2. При непродолжительном облучении разб. р-ров ($\sim 10^{-4}$ *M*) I и II (от нескольких минут до нескольких часов) *цис*-формы легко изомеризуются в *транс*-формы. Длительное облучение (в течение нескольких суток) приводит к димеризации и полимеризации **II** и сшиванию **I**. При добавлении следов HCl *транс*-форма **II** полностью изомеризуется в *цис*-форму. Добавка HCl к облученному **I** вызывает лишь частичную *транс-цис*-изомеризацию. Это объясняется протекающим даже в разб. р-рах внутримолекулярным сшиванием полимерных клубков, что создает стерич. препятствия для *транс-цис*-перехода. А. Литманович

9Р94. Сшивание макромолекул целлюлозы под действием облучения высокой энергии. Leavitt Frederick C. Crosslinking of cellulosics by high energy radiation. «J. Polymer Sci.», 1960, **45**, № 146, 536—538 (англ.).—Однопроцентные водн. р-ры оксиэтилцеллюлозы подвергали облучению β-радиацией (0,25 Мрад). Наблюдали образование нерастворимого геля этого производного целлюлозы (Ц). Наблюдавшийся факт противоречит литературным данным по радиационному распаду Ц. При облучении Ц γ-лучами (Co^{60}) сшивки макромолекул Ц не наблюдается, а происходит лишь деструкция их. Указано также на возможность протекания при этом сопряженных р-ций окисления и деполимеризации. Б. Геллер

9Р95. Исследование процесса отверждения метилолполиамидных смол. Райбурд С. М., Родивилова

Л. А., Власова К. Н., Шабадаш А. Н., Игонин А. А. «Пласт. массы», 1960, № 7, 20—22.—Методом ИК-спектроскопии исследован процесс отверждения метилолполиамидов марок МПЛ-20 и АМП, полученных путем обработки полиамидной смолы 54/10 параформальдегидом в среде этилового или бензилового спирта. Выяснено, что характер связей, образующихся в процессе отверждения метилолполиамидов, не зависит от природы бокового спиртового радикала. Введенные в полиамид метилольные и эфирные группы видоизменяются при отверждении без образования новых, по сравнению с исходным полиамидом, структурных групп. Л. Носова

9Р96. Термодинамика реакций полигидроксильных соединений с медноаммиачным основанием. II. Взаимодействие целлюлозы с медноаммиачным основанием. Архипов М. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 725—730.—Изучена термодинамика р-ции целлюлозы с медноаммичным основанием поляриметрич. и кондуктометрич. методами, а также по максим. равновесной растворимости. Определены основные термодинамич. характеристики: константа равновесия при 25°, тепловой эффект р-ции, изменение термодинамич. потенциала и энтропии. Разработан новый метод определения константы равновесия р-ции целлюлозы с медноаммиачным основанием, основанный на увеличении растворимости гидроокиси меди в р-ре аммиака и показаны условия применимости этого метода. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 5Б489 Б. Геллер

9Р97. Спектроскопическое исследование эфиров целлюлозы. I. О применимости спектральных методов для характеристики фотохимических превращений в этилцеллюлозе. Катиников А. А., Ермоленко И. Н., Сомова А. И., Ефремова О. Г., Гликман С. А. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 12, 1805—1810 (рез. англ.).—Исследованы спектры поглощения в УФ- и ИК-областях и спектры люминесценции препаратов этилцеллюлозы (I), содержащих различные кол-ва карбоксильных групп. Установлено, что спектры люминесценции и интенсивность люминесценции изменяются по мере облучения препаратов ультрафиолетовым светом. Изменения эти особенно заметны в начале облучения, что дает возможность судить о ранних стадиях деградации цепеобразных молекул I. Показано, что в препаратах I светочувствительность растет с содержанием карбоксильных групп. Нейтр-ция этих групп катионами Pb и Na приводит к стабилизации препаратов в отношении действия света. Высказано предположение, что наличие карбоксильных групп в препаратах I ускоряет фотохим. р-ции под действием УФ-облучения. Это согласуется с высказанным ранее заключением о роли карбоксильных групп в термоокислительном распаде этилцеллюлозы (см. РЖХим, 1956, № 7, 20951; 1959, № 13, 47938). Резюме авторов

9Р98. Изучение поверхностноактивных полимеров. IV. Свойства омыленных продуктов полимеризации винилацетата в растворе в хлористом алкиле. Konishi Hikaru, Ishizuka Tetsuo. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 180, 249—256 (японск.; рез. англ.).—Для определения поверхностноактивных свойств указанных продуктов применяли методы, упомянутые в сообщении II. Найдено, что активность полимера возрастает с уменьшением мол. веса. Полученные продукты превосходят полимеры, рассмотренные в сообщении II. Сообщения II, III см. РЖХим, 1961, 5Р43. Из резюме авторов

9Р99. Природа галактоглюкоманнана ассоциированного с древесной целлюлозой южной сосны. Hamilton J. K., Partlow E. V., Thompson N. S. The nature of a galactoglucomannan associated with wood cellulose from southern pine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 2, 451—457 (англ.).—Изучено строение галактоглюкоманнана (ГГМ) — основной части гемицеллюлозы, выделенной из смеси равных частей отбеленных целлюлоз белой американской сосны (*Pinus palustris* Mill) и болотной сосны (Pinus elliottii). Смесь целлюлоз экстрагировали 10 раз 5%-ным NaOH (20°, 20 мин.). Экстракт фильтровали, подкисляли укс. к-той, концентрировали в вакууме (40°), осаждали метанолом. Полученную гемицеллюлозу (ГЦ) отбеливали ClO_2 и промывали CH_3OH, ацетоном и эфиром; выход в расчете на сухую древесину равен 1,1%. ГЦ растворяли в 72%-ной H_2SO_4, разбавляли р-р до 1 н. конц-ии и гидролизовали 8 час. при 100°; в гидролизате хроматографией на бумаге показано наличие D-галактозы (I), D-глюкозы (II), D-маннозы (III), арабинозы (IV), D-ксилозы (V) в соотношении 1,2 : 1,8 : 5,2 : : 1 : 12. Из ГЦ, состоящей, как показано выше, из ГГМ и арабоксилана, экстрагировали водой и осаждали равным объемом р-ра Фелинга ГГМ с молярным соотношением **I** : **II** : **III** : **IV** : **V** = 1,2 : 1,0 : 3,0 : 0,1. Показано, что ГГМ независимо от способов получения и фракционирования является гомогенным полимером с мол. соотношением **I** : **II** : **III** = 1 : 1 : 3. Ацетилированием набухшей в формамиде ГЦ и последующей экстракцией ацетоном получен ацетат ГГМ с мол. соотношением **I** : **II** : **III** : **V** = 1 : 1,6 : 4 : 0,2. Ацетат последовательно метилировали диметилсульфатом — порошковатым NaOH, $CH_3J - Ag_2O$, диметилсульфатом — 30% NaOH. Метилированный продукт содержит 44,3% метоксигрупп, $[\alpha]^{25}D$ +9,5° (*c* 3; хлф.). После гидролиза ацетата серной к-той в водн. ацетоне выделены 2,3-диметил-D-манноза (10%), 2,3-диметил-D-глюкоза (3,2%), 2,3,6-триметил-D-манноза (55,0%), 2,3,6-триметил-D-глюкоза (13,2%), 2,3,4,6-тетраметил-D-манноза (3,2%) и 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза (15,3%). Исходя из относительных кол-в метилированных I, II и III предложена структура ГГМ, в которой основная полимерная цепь построена из пиранозных форм II и III, соединенных в положении 1,4, с разветвлениями от $C_{(6)}$. Концевыми остатками являются I и III. Низкая оптич. активность ГГМ объясняется преобладанием β-связей. Г. Зарубинский

9Р100. Исследование возможности получения непредельных соединений целлюлозы по реакции Чугаева. Поляков А. И., Деревицкая В. А., Роговин З. А. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 3, 386—389 (рез. англ.).—Показана возможность синтеза непредельных соединений целлюлозы термич. разложением в тетралине в токе азота при 160—180° в течение 3—6 час. диксантогенида и метилксантогената целлюлозы. Диксантогенид целлюлозы со степенью замещения (СЗ) 130 подвергали термич. разложению; методом йодных чисел найдено, что дегидратация проходит на 38,5%. Разложение метилксантогената целлюлозы со СЗ-30 приводило в тех же условиях к количественному выходу дегидратированной целлюлозы. М. Зарубинский

9Р101. Химический синтез полисахаридов. Micheel F., Böckmann A. Chemische Synthese von Polysacchariden. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 6, 209 (нем.).—Описанным ранее методом (РЖХим, 1959, № 5, 18067) из D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы, D-ксилозы, целлобиозы и мальтозы синтезированы полисахариды с выходом 43—82%, мол. в. 11900—24400 (вычислен по седиментации и диффузии). Выходы значительно увеличиваются, если выделяющуюся при конденсации воду отгоняют в вакууме с бензолом. Полисахариды полностью ацетилируются, но не метилируются, вероятно, вследствие сильно разветвленной структуры. Измерение уд. вращения показывают преобладание α-гликозидной связи. Г. Зарубинский

9Р102. Полимеризация диальдегидов. Митин Ю. В., Сазанов Ю. Н., Власов Г. П., Котон М. М. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 5, 716—718 (рез. англ.).—На примере терефталевого (I),

изофталевого (II), 2,5-диметилфталевого (III) диальдегидов и 4,4′-диформилдифенила (IV) показана возможность получения полимеров в безводн. среде в присутствии этилата алюминия (3,0—3,6 вес. %). Р-ция проводилась в блоке (в запаянных ампулах, в атм. N_2) при т-ре на 10—15° выше т-ры плавления соответствующего диальдегида. Время полимеризации I — 6 час., II — 2 часа, III — 8 час. и IV — 0,5 часа. За исключением **IV**, **полиальдегиды растворимы в $CHCl_3$**, диметилформамиде и крезоле. Приведены выход полимеров (в %) и т. пл. (в °С): I 99,7, 120, II 91,4, 80, III 41,0, 140, IV 90,0, 250. Мол. вес. I, определенный методом светорассеяния, достигает 100—120 тысяч.

О. Ив

9Р103. Выделение смол из ванили экстракцией смесью хлороформ — амин. Burchfield H. P., Prill Edward A. Isolation of resins from vanilla by chloroform-amine extraction. «Contribs Boyce Thompson Inst.», 1959, 20, № 2, 135—139 (англ.).—Для извлечения смол из водноспирт. экстракта сырых плодов *Vanilla planifolia* применяют экстрагирование смесью хлороформа (I) и 1,3-ди-*о*-толилгуанидина (II). Слабые к-ты, содержащиеся в смоле, образуют с II соль, хорошо растворимую в I. 100 *мл* экстракта из 10 *г* плодов обрабатывают сначала 20 *мл* р-ра I, содержащего в 1 *л* р-ра 30 *г* II, затем дважды 25 *мл* р-ра I, содержащего в 1250 *мл* р-ра 10 *г* II, и 250 *мл* абс. спирта. Хлороформные слои соединяют, отгоняют от них I и остаток соли разлагают приливанием CH_3COOH (1 *мл*), 0,4 н. HCl (40 *мл*) и воды (40 *мл*). Выделившуюся смолу промывают (два раза порциями по 5 *мл*) 0,05 н. HCl, дихлорэтаном и опять 0,05 н. HCl и высушивают.

О. Охрименко

9Р104. Структура флоридского крахмала. Часть I. Анализ связей частичным кислотным гидролизом. Часть II. Ферментативный гидролиз и другие исследования. Peat Stanley, Turvey J. R., Evans J. M. The structure of Floridean starch. Part I. Linkage analysis by partial acid hydrolysis. Part II. Enzymic hydrolysis and other studies. «J. Chem. Soc.», 1959, Nov., 3323—3327; 3341—3344 (англ.).—*I*. Флоридский крахмал (ФК), выделенный из *Dilsea edulis* и очищенный от галактансульфата обработкой йодом и бромистым цетилтриметиламмонием, содержал 92,6% полиглюкозы и имел $[\alpha]^{18}D$ +173° (*с* 0,1; вода). Частичным гидролизом 12,5 *г* ФК (0,33 н. H_2SO_4, 100°, 130 мин.) получены следующие данные (в *г*): 4,97 глюкозы (I), 1,69 мальтозы (II), 0,289 изомальтозы (III), 0,035 нигерозы (IV), 0,087 панозы (V), 0,079 6-α-мальтозил-I и следы 4,6-диглюкозил-I. Выделенные кол-ва III и IV значительно превышают рассчитанные для кислотной реверсии I. Предполагают, что в структуре ФК наряду с основной α-1→4- и α-1→6-связями при разветвлениях имеется некоторое число α-1→3-связей и что строение ФК аналогично гликогену и амилопектину.

II. Ферментативным гидролизом ФК β-амилазой (β-А) (2 часа) получили 42,1% II и следы IV. Дальнейшим гидролизом образца в присутствии R-фермента (R-Ф) (6 час.) и β-А (21 час) увеличили выход II до 53,8%. Выделенный после гидролиза ФК в присутствии β-А остаточный β-декстрин подвергли гидролизу последовательно R-Ф (6 час.) и β-А (40 час.) и получили (в порядке убывания выхода) II, I, мальтотриозу (VI) и IV. Гидролиз ФК в присутствии последовательно α-А (30 мин.), R-Ф (6 час.) и α-А (1 час) дал I, V, VI, II, III и IV. Утверждают, что ФК содержит некоторое кол-во α-1→3-связей. Окислением KJO_4 установили, что цепь ФК состоит из 15 ангидроглюкозных звеньев. По структуре ФК ближе к амилопектину, чем к гликогену.

Ю. Скорик

9Р105. Новые данные в химии крахмала. V. Расщепление крахмала в щелочной среде. Holló János, Szejtli József, László Elemér. Ujabb adatok a keményítőfrakciók kémiájához. V. A keményítő bomlása lúgos közegben. «Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.», 1960, 13, № 1, 1—10 (венг.).—Для выяснения механизма расщепления крахмала в щел. среде, особенно в присутствии O_2, определяли кинетику процесса методами адсорбции йода, вискозиметрии и определения остаточных глюкозидных связей. Последний метод наиболее точен. Установлено, что в присутствии O_2 скорость и, вероятно, механизм деградации другие, чем в отсутствие O_2. Щел. деградация крахмала является р-цией первого порядка. Теплота активации, определенная из частных процессов, ΔH = = +26,480 *ккал/моль*. В присутствии O_2 суммарная теплота окисления и деградации ΔH = +58,800 *ккал/моль*. Установлено, что в щел. среде амилопектин расщепляется быстрее, чем амилоза. Сообщение IV РЖХим, 1960, № 16, 68218.

В. Фюрст

9Р106. О взаимодействии полифосфонитрилхлорида и алифатических спиртов. Yamda Fumiaki, Yokoyama Masaaki. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 182, 377—380 (японск.; рез. англ.).—Изучено взаимодействие полифосфонитрилхлорида и алифатич. спиртов и описаны свойства конденсированных алкильных эфиров полифосфонитрильных к-т. Трифосфонитрилхлорид $(PNCl_2)_3$ приготовлен из PCl_5 и хлорида аммония (20 час., 120—130°) с использованием в качестве р-рителя *симм*-тетрахлорэтана. При полимеризации $(PNCl_2)_3$ (3 часа, 300°) получен эластич. каучукоподобный полимер полифосфонитрилхлорида $(PNCl_2)n$. При кипячении с обратным холодильником смеси $(PNCl_2)n$ и алифатич. спирта (напр., этилового, бутилового, амилового, октилового или лаурилового) получен алкиловый эфир полифосфонитрильной к-ты с высоким выходом.

По резюме авторов

9Р107. Является ли борный ангидрид полимером? Бартенев Г. М., Еремеева А. С. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 12, 1845—1849 (рез. англ.).—В размягченном состоянии стеклообразный B_2O_3 ниже предела текучести находится в высокоэластич. состоянии такого же рода, как и органич. полимеры. Выше предела текучести наблюдается ньютоновское вязкое течение. Эти данные указывают на то, что стеклообразный борный ангидрид является линейным неорганич. полимером с относительно короткими цепями.

Из резюме авторов

9Р108. Вязкоупругость. Феноменологические аспекты. Viscoelasticity. Phenomenological Aspects. Sympos. Lancaster, Pa, Apr. 28th-29th, 1958. Ed. Bergen J. T. New York — London, Acad. Press, 1960, x, 150 pp., ill. (англ.)—Материалы симпозиума в Ланкастере 28—29 апр. 1958 г. Помещены обзоры: Ли, Анализ напряжений в вязкоупругих телах; Марвин, Линейное вязкоупругое поведение каучукоподобных полимеров и его молекулярная интерпретация; Ферри и Нинкомия, Сравнение вязкоупругого поведения семи типичных полимерных систем; Эриксен, Поведение некоторых вязкоупругих материалов в ламинарном потоке при сдвиге; Ривлин, Основные ур-ния для классов деформации; Берген, Релаксация напряжений в полимерных материалах при комбинированной деформации растяжения и кручения. Маркович, Эффект нормальных напряжений в р-рах полимеров.

Ю. Липатов

См. также: Физика полимеров. Спектры поглощения 9Б94, 9Б114. Смачивание 9Б604. Адсорбция 9Б622. Разделение 9В25. Фторсодержащие полимеры 9П24—9П27. Физ.-мех. свойства 9П355. Химия полимеров. Экстракция высокомолекулярными аминами 9Д43, 9Д44, 9Д46. Образование 9Л50, Новые полимеры 9П5. Синтез 9П13, 9П51, 9П307, Деструкция 9П71. Хим. свойства 9П316, 9П353. Хлорирование 9П352. Прибор 9Е16. Белки 9С140, 9С145, 9С166

СИСТЕМА НУМЕРАЦИИ РЕФЕРАТОВ

С 1961 г. изменена система нумерации рефератов. Каждый раздел в каждом номере журнала имеет самостоятельную нумерацию. Перед порядковым номером реферата указывается номер журнала и буквенный индекс данного раздела (значения буквенных индексов см. Содержание на 2-й странице обложки).

Отдельному выпуску Биологическая химия присвоен индекс С.

Примеры:

Номер **1А12** означает, что реферат находится в 1-м номере журнала, в разделе А (Общий отдел) и имеет порядковый номер 12.

Номер 12Б125 означает, что реферат находится в 12-м номере журнала в разделе Б (Физическая химия) и имеет порядковый номер 125.

Номер 4С1276 означает, что реферат находится в 4-м номере выпуска Биологическая химия (индекс С) и имеет порядковый номер 1276.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абаренков И. В. 9Б170
Абдуллаев А. А. 9Л561
Абдуллаев Х. М. 9Г142
Аблов А. В. 9В55
Або М. 9П59
Абрам А. 9Н25
Абрамова Т. В. 9Л545
Абрамян А. А. 9Б380
Абрамян А. В. 9Б380
Абрикосов Н. Х. 9Б366
Аварбэ Р. Г. 9К89
Аврух М. Г. 9П122
Автомян Л. О. 9Б158
Агаларов М. С. 9Г145
Аганин И. Х. 9И130
Адзума Н. 9К65
Азарова Е. И. 9Г79
Азизов А. Ф. 9Л11
Азизов М. А. 9Б159
Азизян Т. А. 9Ж88
Азори М. 9Р49
Айвазова А. А. 9Б408
Айдаров Т. К. 9Д24
Айнштейн В. Г. 9И30
Акадзомэ Г. 9Р48
Акимото Т. 9И81
Акияма Й. 9П336
Акодус В. Я. 9М12
Акопов Е. К. 9Б390
Акопян А. Е. 9Л57
Алабышев А. Ф. 9Б568
Алекин О. А. 9Г114
Александрова И. Т. 9Г27
Александрова О. А. 9М29
Алексеева В. А. 9М55
Алексеева Е. А. 9Б471
Алексеева И. А. 9Б453
Алексеенко В. И. 9П644
Алентьев А. А. 9К321
Алиев В. С. 9Л11
Алиева М. А. 9М199
Ализаде З. А. 9Л14
Алтухов П. Я. 9М197
Альбицкий Н. М. 9И109
Альтовский Р. М. 9И154
Алябьев Г. А. 9Г121
Алявдин Н. А. 9И11
Амагасу М. 9К135
Амано Р. 9К180
Амацу Х. 9К137
Амэмия К. 9К347
Андзай К. 9П592
Андо Д. 9К120
Андреев Н. С. 9Ж75
Андреева В. 9Б471
Андреева В. Н. 9Б341, 9Б342
Андреичев А. Н. 9К72
Андренко Г. П. 9Н236
Андрианов В. М. 9М257
Андрианов К. А. 9Ж218, 9Ж224
Антонов А. Т. 9М73
Антонов С. Н. 9П11
Антоновский С. Д. 9П57
Антропова В. И. 9И206
Ануфриева Е. В. 9Р31
Аояма Й. 9И169
Аояма Й. 9П401
Араи Д. 9К65
Араи С. 9К133
Арбузов Б. А. 9Ж234
Арбузов Г. Г. 9П643
Аронова Н. И. 9Б122
Артамонов В. С. 9И150
Артамонов Г. П. 9Д25
Артеменко А. Р. 9Д71
Артёмов А. Н. 9Ж213
Артюхов И. М. 9М165
Артюхова С. А. 9Н199
Арутюнова О. Л. 9М166
Архипов М. И. 9Р96
Асаи М. 9Н455
Асатурян А. Ш. 9М162
Асеева З. Г. 9М13
Асмаев П. Г. 9Н208
Аульхорн В. О. 9Е27
Афанасьев А. Н. 9М78
Афанасьев Б. Н. 9Л295
Афанасьев Г. Д. 9Г8
Афанасьева Л. 9Н174
Афанасьева Л. И. 9Д40
Ахмедова М. У. 9Н141
Ахрем А. А. 9Ж282

Б

Бабикова Ю. Ф. 9Б184
Бабин Е. П. 9Б453
Бабин И. Н. 9И347
Бабченко Н. Н. 9Н199
Багоцкая И. А. 9Б587, 9Б588
Баденкова Л. П. 9Ж16
Бадылькес И. С. 9И89
Байбуз В. Ф. 9Б263
Баканов Д. Г. 9Д30
Бакумская Е. Л. 9Б363
Баландин А. А. 9Б482, 9Б490, 9Б493, 9Б499
Балезин С. А. 9И233
Бандюкова В. А. 9Л312
Банкина В. Ф. 9Б366
Банси-Грийо М. 9Б204
Баньковский А. И. 9Л464
Барамбойм Н. К. 9П301
Баранников М. А. 9Н424
Баранов С. Н. 9Л74
Барановский Н. 9Н119
Баранская В. В. 9Г120
Барашкова Е. А. 9П537
Бардыщев И. И. 9М18
Барер Т. Л. 9Н85
Баринов И. П. 9Е49
Баркова М. В. 9П30, 9П326
Бартенев Г. М. 9Р107
Барулина М. В. 9Л126
Басьяс И. П. 9К267, 9К274
Батуев М. И. 9Б122
Бацанова Л. Р. 9К70
Башкатов Т. В. 9П331
Бевилогуа Л. Л. 9Е18, 9Е27
Бегун В. П. 9М44
Безбородов М. А. 9К305, 9К326, 9К358
Безрук П. И. 9Л270
Белецкий В. Г. 9М73
Беликов В. Г. 9Л303
Белова О. И. 9Н382
Белый А. П. 9Л106
Белькевич П. И. 9М94
Бельский И. Ф. 9Ж54
Белюгу П. 9М47
Белявский А. Б. 9Л73
Беляев А. И. 9А6
Беляев А. Ф. 9Б463
Беляева Л. С. 9Г88
Белянская Е. А. 9К49
Белянчиков Г. П. 9М223
Бергер Г. 9Л51
Бергман А. Г. 9Б363, 9Б390, 9Б391, 9Б392
Бережной А. Н. 9Б267
Бережной А. С. 9А4
Бережных Т. Ф. 9Р49
Березина М. Д. 9М252
Березовская Т. П. 9Л245
Беренсон С. П. 9М222
Берков Е. А. 9П114
Берман Е. Л. 9Д142
Бернштейн В. Н. 9Л311
Бернштейн М. Х. 9П644
Бернштейн С. А. 9К408
Берштейн С. А. 9И318
Битарова В. А. 9Д71
Благов И. С. 9М55
Блешинский С. В. 9Н382
Близнюк Н. К. 9Л111
Блинов К. А. 9И145
Блок Г. И. 9Н154
Блувштейн М. Н. 9К255
Богданов С. В. 9Ж128
Богданова А. В. 9Ж74, 9Ж75
Богомолов Б. Д. 9М23
Богомолов В. Д. 9М22
Богомолов К. С. 9Л536, 9Л546, 9Л547, 9Л551
Богомолова Л. К. 9Г51
Богоявленский К. А. 9М75
Богоявленский П. С. 9Б395
Богуславский Д. Б. 9П316
Божко Н. Г. 9Л270
Бойко В. Я. 9Л270
Боккй Г. Б. 9В31
Болдырева Т. П. 9А38
Болобонов А. М. 9П537
Болондзь Г. В. 9М33
Бондарев К. Т. 9К333
Бондарь Д. Д. 9К89
Борисевич В. А. 9И25
Борисов А. А. 9Б460
Боровский И. Б. 9Б181
Бородай Ф. Я. 9К333
Бородин В. И. 9К95
Ботова А. С. 9А38
Боховкин И. М. 9М24
Бояджов И. 9И248
Брагинский М. А. 9П626
Брадинская Е. М. 9Г11
Братус И. Н. 9Н493
Бриль М. Н. 9Б215
Бродский А. И. 9Б433
Брон В. А. 9К256, 9К267
Броунштейн Б. И. 9И75
Бруевич С. В. 9Г132
Бруйле Е. С. 9И192
Брук А. С. 9М73
Брянская Э. К. 9М151
Бугров В. А. 9М257
Будницкая И. С. 9К372
Бузинов С. Н. 9М197
Буйко М. А. 9Н318
Букшпун И. Д. 9М262
Бунаков В. А. 9Л242
Бунин К. П. 9Б375
Бург А. Б. 9А30
Бурмистров Е. Ф. 9Л144
Бурлак Т. А. 9Б644
Бурлаков В. С. 9И219
Бурсиан Н. Р. 9Б492
Буряков Н. И. 9И99
Бусев А. И. 9Д4
Бухалова Г. А. 9Б363
Бухарин А. Ф. 9Д143
Бухаров И. Н. 9Д176
Бухман С. В. 9М117
Бухтер Е. З. 9И89
Бучаченко А. Л. 9Б328
Бучковский З. Ф. 9Ж1
Быков А. А. 9Н502
Быков В. Н. 9Б182

В

Вайнрыб М. 9Р18
Вайнштейн Э. Е. 9Г27
Вайполин А. А. 9Б282
Вайсберг К. М. 9М240
Вайсберг О. П. 9М79
Вакамацу С. 9П428
Вакулова Л. А. 9Ж295
Валашек Е. Р. 9Л325
Валетдинов Р. К. 9К100
Ван Ли-шэн 9Б384
Ван Цзинь-тао 9М97
Ваняркина Н. М. 9М246
Варгин В. В. 9К338
Варибрус В. И. 9Н424
Вартанян С. А. 9Ж48
Вартбаронов О. Р. 9Б391. 9Б392
Варфоломеева Е. К. 9А38
Варшавский Т. П. 9М134
Василенко С. С. 9Б12
Васильченко В. С. 9М89
Васио С. 9К139
Вахидов Р. С. 9К188
Вахрушев Г. В. 9Г76
Вахрушев И. А. 9М294
Вдовиченко В. Т. 9Л53
Веденеев В. И. 9Б328
Ведерников Н. Н. 9Г55
Вейнберг Б. С. 9И89
Веневцев Ю. Н. 9Б227
Верещагин Л. Ф. 9Б148, 9Е28
Верещагин Ю. Д. 9Н118
Вергельсон Л. Д. 9Ж16

Вермель Е. Е. 9Б500
Верховод Б. Н. 9Д140
Веселинов М. 9Н211
Викторов А. М. 9К394
Викторова Е. А. 9Ж85
Вилянская Е. Д. 9М225
Вилянский М. П. 9К162
Виноградова В. С. 9Ж234
Виноградова О. М. 9Б495
Витальская Н. М. 9Б617
Витман Е. О. 9М24
Витол И. К. 9Б210
Виттих М. В. 9Д54
Витухновская М. С. 9К49
Вихман М. Е. 9И118
Вихтерле О. 9Ж304
Владимирова В. И. 9Б495
Владимирова В. М. 9Д92, 9Д96
Владимирова М. В. 9Б523
Власов В. Г. 9Б468
Власов В. С. 9Б373
Власов Г. П. 9Р102
Власова К. Н. 9Р95
Вовченко Г. Д. 9Б497
Войтех О. 9В40
Волгин В. Ю. 9Г141
Воліковська Н. С. 9Б489
Волков Г. И. 9К172, 9К205
Волков Г. М. 9М59
Волков И. И. 9Г100
Волков К. 9Н399
Волкова З. А. 9М173
Волкова Л. М. 9Ж224
Волькенштейн М. В. 9Р31
Вольский А. Н. 9Б439
Вольфовский Г. М. 9М88
Воробьев В. А. 9К412
Воробьев Г. Г. 9Г1
Воробьев Ю. Л. 9К384
Ворожцов Н. Н. 9Л168
Ворона Д. А. 9М136
Воронин В. Г. 9Н493
Воронков М. Г. 9Ж219, 9Ж231, 9Л176
Воскресенская Н. Т. 9Г41
Второв Г. Н. 9П320
Вустер В. А. 9Е8
Высоцкий С. 9Н410

Г

Габай Л. И. 9М90
Гаврилов Г. А. 9Б127
Гаврилов М. З. 9П435
Гаевский Б. А. 9П491
Газизова О. Н. 9П12
Гайдук К. А. 9М94
Галынскер И. С. 9М136
Галышева Т. А. 9Ж51
Гамон Р. 9М56
Ганеев И. Г. 9Г25
Ганцевич И. Б. 9М364
Гапон Т. Б. 9Д12
Гарба Л. С. 9К95
Гасюк Г. Н. 9Н99
Гафанович М. Д. 9И120
Гашимзаде Ф. М. 9Б172
Гегучадзе Р. А. 9М65
Гейченко В. В. 9Б137
Гельперин Н. И. 9И30
Генгринович А. И. 9Л305, 9Н478
Генель С. В. 9Н224
Георгиев Св. 9Н211
Герасименко А. А. 9Н357
Герасимов А. М. 9Н344
Герасимов П. К. 9Н424
Герасимовский В. И. 9Г35, 9Г36
Гержманек С. 9Ж282
Герман Н. А. 9М53
Гвайта Т. И. 9Г6
Гзовский М. В. 9Б639
Гзовский С. Я. 9И41
Гиллер С. 9Б502
Гилязетдинов Л. П. 9М76
Гиндина Р. И. 9Б208
Гинзбург И. И. 9Г17
Гинцберг С. А. 9И230
Гладков А. В. 9Б283
Гладковский А. К. 9Г70
Гладущенко В. А. 9Б363
Гладченко Л. Ф. 9П435
Гладышев Е. Н. 9П352
Глазовская М. А. 9Г5
Глазунова Н. Б. 9Л130
Гликман С. А. 9Р97
Глузман Л. Д. 9М76
Глухова З. Ф. 9П488
Глухоманюк А. М. 9Л53
Глушков Р. Г. 9Ж175
Гнідець І. Р. 9Л266
Гнусин Н. П. 9Б573
Гобов А. П. 9К95
Годин Ю. Г. 9Б368
Гойхман А. Ш. 9П366
Голованенко Б. И. 9Л101, 9Н494
Голованов К. Н. 9И233
Головин П. В. 9Н357
Головин Ю. М. 9М58
Головкин Р. В. 9И193
Головня В. А. 9В53, 9В63
Головчинская Е. С. 9Ж171
Голодець Г. І. 9Б489
Голодова Л. С. 9Н413
Голомшток М. М. 9Н52
Голубцов С. А. 9Л106
Гольдфарб М. И. 9Л231
Гольдштейн Р. Б. 9И122
Гомонов В. 9Н399
Гончаренко И. Н. 9И181, 9М86
Горбатов И. А. 9Б408
Горбунов Н. И. 9Г93
Горбунова О. Ф. 9М22, 9М23
Гордадзе Г. С. 9Б60
Гордеева М. Н. 9Д52
Гордеева Н. Н. 9Б553
Гордийчук И. Б. 9Л548
Гордон С. Н. 9К357
Горевой Р. Г. 9Л552
Горелик М. В. 9Ж128
Горин Ю. А. 9Б498
Горн И. К. 9Б498
Городецкий Б. Я. 9И120
Горфункель В. В. Е. 9К59
Горщков А. А. 9К231
Гофман В. В. 9К393
Гофман Э. 9М46
Гофтман М. Ф. 9М77
Грановский Э. И. 9Д25
Гребенникова О. Т. 9Г63
Грекса Ю. 9Б555
Грибовский В. 9П86
Григорова Л. П. 9И333
Григорьев А. Т. 9Б367
Григорьев З. Э. 9И347
Григорьева Е. А. 9М136
Гризик А. А. 9В9
Грийо Э. 9Б204
Гринштейн С. А. 9К96
Грицаева Е. С. 9Л243
Гришина Н. П. 9К358
Гришина Т. М. 9Б497
Грищук А. П. 9Л74
Гросс Е. Ф. 9Б194, 9Б204
Грудев А. П. 9Г66
Грузин П. Л. 9Б184
Грушко М. Ф. 9Н59
Грушко О. Л. 9М179
Грязнов Н. С. 9М72
Гузь С. Ю. 9К95
Гулый И. С. 9Н371
Гуляев С. П. 9Н262, 9Н329
Гуляева Г. М. 9К96
Гуменюк А. Г. 9Л537
Гурвич А. М. 9Д12
Гуревич Б. Е. 9М210
Гуревич В. М. 9Б229
Гуревич М. И. 9И62
Гуричева З. Г. 9И296
Гурман В. С. 9Б514
Гурская Л. И. 9И11
Гусаков В. Н. 9М16
Гуткин А. М. 9Б638
Гуторова Л. Л. 9К338
Гюзелев Л. 9Н211

Д

Давидович Н. К. 9Д96
Давыдова С. Л. 9Р72
Давыдова К. И. 9М119
Давыдова Л. П. 9Ж294
Даев Н. А. 9Н492
Далин М. А. 9Л16, 9Л144
Дамански А. 9Л239
Данилов А. Д. 9Г106
Данилов Б. П. 9К360, 9К362
Данилов М. М. 9Н184
Даниэль И. 9М47
Двалишвили А. И. 9Ж131
Дворкинд М. М. 9К267
Дегтярева Л. М. 9П19
Дедешко М. П. 9Д140
Дедусенко Л. С. 9Л13
Дейч А. Я. 9Б396
Делимарский Ю. К. 9Б341, 9Б342
Денисов Е. Т. 9Б427
Денисов С. С. 9М259
Денисов Ю. Н. 9Д30
Денкер И. И. 9И206
Дергилева В. Е. 9К393
Деревицкая В. А. 9Р100
Дерковская И. Л. 9П98
Дернова М. А. 9К396
Дерягин Б. В. 9Б647
Дерягина О. Г. 9Б584
Джоглев Д. 9Б386
Джорбенадзе Н. П. 9И21
Дзэнно Х. 9Л358, 9Л360
Дианов Е. М. 9Б106
Днесперова М. И. 9К229
Димитров К. 9Н80
Диомидов А. П. 9М57
Дмитриев А. К. 9Б436
Дмитриев М. М. 9М80
Дмитриева Н. Д. 9Ж136
Добржанский Г. Ф. 9Б230
Добриков К. Ф. 9М217
Добров В. П. 9М86
Добровольский А. П. 9И278
Добровольский В. В. 9Г78, 9Г81
Добронравов Ф. Н. 9Н344
Добрянский А. Ф. 9М144
Добычина А. М. 9Б577
Долгих А. Н. 9Ж74
Доманская Ю. 9Н20
Домарева Т. В. 9М20
Домбровская Н. С. 9И192
Дорофеенко Г. Н. 9Ж64
Дорохова М. И. 9Л145
Дорош В. М. 9Д76, 9Д99
Драбкин А. Е. 9И347
Драгунов С. С. 9М125
Дракин С. И. 9Б537
Дробашева Т. И. 9Г31
Дрозд В. Н. 9Ж247
Дроздов Н. П. 9Л20
Друченко В. А. 9К356
Дубенко Р. Г. 9Ж122
Дубников Л. М. 9Д159
Дуброва Г. 9Н174
Дубченко В. Н. 9А35
Дуйсебаева Ж. А. 9Д87
Дукова Е. Д. 9Б409
Думанский И. А. 9Б545
Дунаев М. Н. 9М51
Дуров С. А. 9Г31
Дымарчук Н. П. 9Р9
Дьенеш К. 9Н77
Дьячкова З. С. 9К229
Дьячкова Р. А. 9Б303

Е

Евдокимов В. И. 9Б151
Евстафьев А. Г. 9И70
Евстигнеева Р. П. 9Ж150
Евстратова К. И. 9Л318
Евстюхин А. И. 9Б368, 9Е49
Егорова К. В. 9Н84
Егорова М. С. 9Л546, 9Л547
Егорова О. П. 9Г80
Елисеев А. А. 9Б394
Ельчинов Д. П. 9Ж86
Емельянов В. С. 9Б368
Емельянов Н. П. 9Ж83
Еникеев С. Г. 9Н344
Ентус Н. Р. 9М260
Еремеева А. С. 9Р107
Еременко В. Н. 9Б379, 9Б559, 9Б603
Ермолаева Е. В. 9К265
Ермоленко И. Н. 9П435, 9Р97
Ермоленко Н. Н. 9К305
Ерохин Г. С. 9М294
Ершова З. В. 9Б523
Есенов Ш. Е. 9Г55
Есин О. А. 9Б565
Ефименко Л. С. 9Г79
Ефимов В. А. 9М210
Ефимов Ф. Н. 9Г47
Ефремова О. Г. 9Р97
Ечина А. А. 9Н492

Ә

Әліев Ч. Ә 9М170

Ж

Жаброва Г. М. 9Б495
Жаворонков Н. М. 9Л237
Жань Хуа 9Л328
Жарковский Д. В. 9П434
Жданов Г. С. 9Б227
Желудев И. С. 9Б230
Жеребенко А. В. 9Д87
Жилина Л. Д. 9Л561
Жунко В. И. 9М167
Журавлев Н. Н. 9Б138
Журавлева Л. Е. 9Ж81

З

Заблоцкая В. Л. 9К149
Заборовский Б. А. 9Л549
Забродский С. С. 9М44
Заварицкий А. Н. 9Г139
Завгородний В. К. 9П102
Завгородний С. В. 9Ж86
Завельская И. Г. 9Ж282
Завлин П. М. 9К100, 9Л109
Завьялов С. И. 9Ж92
Заева В. И. 9Л8
Зазубович С. Г. 9Б207
Заика Н. И. 9Б2
Зайиц Б. 9Н51
Зайковский А. В. 9И30
Зайончковский А. Д. 9П644
Зайцев Б. А. 9Ж86
Зайцев И. 9П328
Зайцева В. П. 9К79, 9Л49
Зайцева С. Д. 9Ж206
Залесская Т. Е. 9Ж81, 9Ж94
Зарицкий П. В. 9Г67
Зарский И. А. 9К356
Зарубин А. П. 9М365
Зарубицкая А. Н. 9К171
Заславский Ю. С. 9М226
Зауташвили Б. З. 9Г137
Захаваева Н Н. 9Б647
Захария Н. Ф. 9Д32
Захаркин Л. И. 9Л98
Захаров Г. В. 9М365
Захарьевский М. С. 9П591
Зацепина Л. П. 9Б533
Зашквара В. Г. 9М43
Здорог А. И. 9К367
Зейгерман И. Ю. 9Н88
Зеленин Н. И. 9М200

Зизин В. Г. 9М240, 9М266
Зильберман Е. Н. 9Л89
Зиновьев А. А. 9В16
Зиновьева Л. Д. 9Д72
Злобинский А. Г. 9К62
Значко-Яворский И. Л. 9К395
Золотухин В. К. 9Б557
Зонис С. А. 9Ж38
Зонов Ю. А. 9Б309
Зубаков С. М. 9К289
Зубарева М. Н. 9К271
Зубкова М. Ф. 9Л248
Зубов В. П. 9Р79
Зубов М. Ф. 9Л530
Зубович И. А. 9Б617
Зубченко А. В. 9Н46
Зудин А. А. 9Б63
Зуйков Г. Г. 9К362
Зульфугарова А. Г. 9Ж56, 9Ж143
Зхус И. Д. 9Г84
Зю Зе Ха 9К270

И

Ибадов А. Ю. 9Н478
Иванов А. А. 9И90
Иванов А. И. 9М88
Иванов В. В. 9Г141
Иванов Г. 9Г118
Иванов К. И. 9М225
Иванов К. М. 9П12
Иванов Л. Л. 9Н494
Иванов П. Я. 9Н355
Иванова В. А. 9Л231
Иванова В. В. 9Б227
Иванова Л. В. 9Л503
Иванова Н. Г. 9Л231
Иванов-Эмин Б. Н. 9Б555
Ивасаки 9М49
Ивасаки Д. 9К170
Ивата К. 9Л356
Иватарэ К. 9Л446
Игараси Т. 9И113
Игнатова Т. С. 9К268
Игонин А. А. 9Р95
Ида С. 9М129
Ида Ф. 9Р71
Идельчик З. Б. 9Ж209
Изосенков Р. И. 9К172
Изюмский С. И. 9Е7
Иидзима Т. 9К204
Икэкамэ Х. 9К127
Икэно Р. 9К139
Ильенко О. Г. 9М255
Ильин Г. С. 9Н207
Ильин Н. И. 9Б181
Ильинский Д. Я. 9П565
Ильящук Н. Д. 9П601
Инамота Н. 9Ж26
Инои Т. 9Л346
Иноуэ Р. 9К135
Иноуэ Т. 9Н275
Инукаи К. 9Л203
Ин Шэн-Кан 9Р85, 9Р86
Иовчев Ж. 9Н187
Ион Ф. 9Л51
Ионин Б. И. 9Л109
Ирисова Н. А. 9Б106
Ириэ К. 9К174
Исава К. 9К401
Исагулянц В. И. 9Ж88
Исайков В. К. 9Е28
Исида Т. 9К218
Исидзаки Д. 9Д116
Исикава Й. 9И221
Исикава Н. 9Л206
Исихара А. 9Н275
Исияма Т. 9Л512
Исмаилзаде И. Г. 9М152
Исобэ К. 9П109
Итая Т. 9И114
Ито К. 9Н273
Ито Р. 9К180
Ито Т. 9И183
Ито Т. 9Р59
Ихвирашвили Д. Г. 9Б549
Иятоми К. 9Л498

Й

Йокота Н. 9К206
Йокотакэ Т. 9Д1
Йокояма М. 9Л356
Йомитанияма А. 9К57
Йонэдзаки С. 9И254
Йонэмоти С. 9К50
Йосида Д. 9Л201, 9Л346
Йосида М. 9Н275
Йосида М. 9Л414
Йосида С. 9К209
Йосидзава С. 9И330
Йосидзава С. 9К212
Йосидзаки И. 9М280
Йосии Х. 9Н275
Йосимото Я. 9Н50
Йосимура О. 9К180
Йосино Т. 9Л142
Йосиока С. 9К218

К

Кабалкина С. С. 9Б148
Кабанов В. А. 9Р79
Каван В. 9Р58
Каваками М. 9К208
Каваками Я. 9Н468
Кавакури К. 9И128
Кавамура М. 9Н274
Кавамура С. 9Д189
Кавасима Т. 9К337
Кавати С. 9Л445
Кавахата М. 9Д130
Каганович Ю. Я. 9К62
Каганский М. Г. 9Б12
Кадзитани К. 9К4
Казакова Е. А. 9К59
Казанский Б. А. 9Б494
Казарновский С. Н. 9Л47, 9М256
Казицына Л. А. 9Ж1
Каи С. 9Н311
Какабадзе В. М. 9К110
Какихана Х. 9Д18
Калантарова М. С. 9П30, 9П326
Калечиц И. В. 9Л39
Калинина Л. С. 9Л126
Калинкина В. А. 9М119
Калюжный М. Я. 9М33
Камедулски В. 9Л236
Каменская И. Н. 9М245
Каминака М. 9Л142, 9П268
Каминский Д. Л. 9Б12
Камицукури Т. 9П157
Камиянаги Ц. 9Л359
Камэи С. 9К292
Кан Вон До 9К270
Каневский Е. А. 9Б410, 9Б435
Кано Х. 9Л397
Канэко А. 9Н454
Каплан Б. Я. 9Д153
Карамушко Р. И. 9К373
Карапетян К. И. 9Г44
Карасик Е. Э. 9М55
Карашарли К. А. 9Б326
Каргин В. А. 9Р79
Кардашев А. В. 9И267
Кариёнэ К. 9Л358
Карлин А. В. 9Л107
Карнаухов А. П. 9Б622
Карпейская Е. И. 9Б490
Карпенко М. К. 9Н331
Карпов Б. И. 9И53
Карпухин Г. Г. 9П626
Карпухина Т. В. 9А38
Карташов Н. А. 9К413
Карцев В. Н. 9П305
Карцев Е. С. 9М87
Касаткина Е. И. 9П307
Касиваги Д. 9П402
Касимура Т. 9П318
Касымова М. А. 9К119
Касьянова А. А. 9П219
Касэ Х. 9К197
Катагири М. 9И126
Катибников М. А. 9Р97
Като И. 9Н279
Като Т. 9Л339
Катунин В. Х. 9М13
Катченков С. М. 9Г82
Каухова Л. А. 9Ж207
Кац М. Л. 9Б259
Кацумата С. 9К28
Каштанов С. Г. 9Г144
Кейер Н. П. 9Б478
Кэсэмэнли Ф. 9Б272
Киёмидзу Т. 9П154
Кикути Д. 9Н454
Кимура С. 9Н457
Киносита С. 9Н267
Киносита Т. 9И133
Киносита Х. 9К140
Кипнис Ю. Б. 9И11
Кипрач Л. И. 9Д170, 9Ж58
Киракосян А. К. 9Б393, 9Б394
Киреев М. Н. 9Б339, 9Б340
Кириенко Н. В. 9П644
Кириков В. 9Н153
Кирков П. А. 9Б570
Кирш И. В. 9Б532
Кирьяков Г. З. 9К188
Киряева Э. Е. 9К367
Кисаров В. М. 9И340
Кисарова Л. И. 9Л20
Киселев А. В. 9Б614, 9Б622
Киселев Б. П. 9Б306
Кисии Ц. 9И124
Киссин Б. И. 9Л44
Кита Т. 9И255
Китагава Э. 9Н277
Кігель Т. Б. 9М93
Клебанский А. Л. 9П305
Клевицкий З. С. 9Н88
Клейнзингер И. 9Н124
Клейнман М. С. 9Н380
Клименко В. Л. 9М167
Климушев А. В. 9Б364
Клица Э. Л. 9К205
Клюгин С. А. 9И349
Ключников В. Р. 9Б397
Клягина И. П. 9Б253
Кнорн М. Г. 9Е27
Кнунянц И. Л. 9Л75
Кобаяси А. 9П29
Кобаяси И. 9Л329
Кобаяси Й. 9И330
Кобаяси М. 9Н338
Кобаяси С. 9К219
Кобаяси С. 9П101, 9П105, 9П108
Кобзенко Г. Ф. 9Б406
Кобрин В. А. 9Л262
Ковалев И. Ф. 9Б82
Ковалева М. В. 9П355
Коваль Б. А. 9М55
Ковальская Л. П. 9Н84
Ковальчук Л. М. 9П123
Коварж Я. 9Ж271
Ковельман Г. А. 9К303
Ковба Л. Д. 9Б587, 9Б588
Коган Е. А. 9Б353, 9Б354
Коган Ф. И. 9Н100
Коган Э. В. 9Л107
Когарко С. М. 9Б460
Кодама Н. 9П132
Коен В. 9Б598
Кожбанова М. О. 9Д140
Кожевников Ю. В. 9Ж111
Кожевникова Л. А. 9Д31
Кожокина Г. Я. 9Б400
Козаченко Л. С. 9М213
Козельцев Л. И. 9П61
Козин Н. И. 9Н424, 9Н444
Козко А. И. 9М63
Козлов А. Г. 9В49
Козлов А. И. 9М32
Козлов В. Н. 9М10, 9М15, 9М21
Козлова Н. И. 9М119
Козлова Т. Ф. 9Ж136
Козунин И. И. 9Н127
Кока П. А. 9Д25, 9Д86
Кокшарова С. Ф. 9Б12
Колбовский Ю. Я. 9Р7
Коленко И. П. 9М21
Колесник А. 9Н67
Колесников Г. С. 9Р72
Коллодий К. К. 9М41
Колмансон А. Э. 9Р85
Колокольников В. С. 9К412
Коломиец Б. Т. 9Б286
Колотухин И. Н. 9М256
Колташев Н. Г. 9Е17, 9Л248
Колушева А. 9Б598
Колчинская И. Д. 9Н331
Комаров Н. В. 9Ж214
Комарова Т. А. 9Б407
Комацу С. 9Д116
Комацу С. 9М280
Комацу Ф. 9Б501
Коминато К. 9Л377
Комиссарова Л. Н. 9В21
Комков А. И. 9Г26
Комори С. 9Н383
Комори С. 9П598
Комори Х. 9Б501
Кондратенко А. А. 9Н184
Кондратьева Г. В. 9Ж92
Кондратьева Ю. В. 9К305
Конев В. 9Н67
Конев С. В. 9Н127
Кониси С. 9К196, 9К198
Конкин А. А. 9П360
Коновалова Д. В. 9Н224
Коновалова Л. Н. 9М63
Кононко В. П. 9К322
Конончук Т. И. 9И246
Коноров П. П. 9Б224
Коноцунэ С. 9Р30
Кончаков Г. 9Н183
Конюшенко А. Т. 9И193
Коптев Г. П. 9К56
Коптюч В. А. 9Д155
Копцик В. А. 9Б404
Копылев Б. А. 9Б384
Кордзахия Н. М. 9К110
Корес К. 9П250
Коржинский Д. С. 9Г45
Корнилов И. И. 9Б373, 9Б374
Корнійчук Г. П. 9Б489
Коробкин А. А. 9Б634
Королева Н. И. 9М10
Короновский Н. В. 9Г41
Кортацци Н. А. 9М125
Корэмацу М. 9Р29
Коряжкин В. А. 9Б116
Корякин В. И. 9М12
Косов Н. Д. 9Б226
Кост А. Н. 9Л528
Кост В. Н. 9Ж31
Коста Г. 9П137
Костин Н. Е. 9Г60
Костина С. П. 9П307
Костьянова А. А. 9П642
Котляр Б. И. 9Б216
Котон М. М. 9Р102
Кофман Л. С. 9Л9
Кочержинский Ю. А. 9Б406
Кошелева Л. М. 9М152
Коя К. 9И111
Кояма Т. 9П27
Кояно А. 9Н273
Крайник Н. Н. 9Б228
Крамаров О. П. 9Б241
Крамник В. Ю. 9К95
Красивская А. А. 9П444
Красильникова Л. Н. 9Д98, 9Д101
Красникова Л. Я. 9Б497
Краснов А. А. 9Г141
Краснов К. С. 9Б50
Красуская М. П. 9Л75
Краус Л. 9Л323
Крачанов Х. Г. 9Н376
Крепкогорский Л. Н. 9Г116
Кретов А. Е. 9Ж120
Кристофель Н. Н. 9Б170
Кричевский И. Р. 9Б268, 9Б358

Криштал М. А. 9Б176
Крозер С. 9Р18
Кройчук Л. А. 9К365
Кропачев А. М. 9Г77
Крот Н. Н. 9В49
Круглякова В. Ф. 9Н36
Кружевникова А. И. 9Л295
Крупаткина Р. К. 9М88
Крупышева Т. А. 9Б498
Кручинина М. М. 9Н85
Крыжановская И. А. 9К367
Крыжановский А. В. 9Б370
Крыжановский Б. П. 9К187
Крыхтин Г. С. 9К380
Крюкова О. Н. 9Б372
Кубо Т. 9К53
Кубота К. 9И61
Кувада Ц. 9М133
Кувано С. 9П215
Кувата Г. 9Л462
Кувата К. 9Р25
Кудо Т. 9К218
Кузнецов А. Я. 9К187
Кузнецов А. Р. 9И11
Кузнецов В. Г. 9М256
Кузнецов Е. В. 9К100
Кузнецов Ф. А. 9Б402
Кузнецова Е. М. 9Б305
Кузьменков Л. Н. 9М82
Куковский Е. Г. 9Г83
Кулиев А. М. 9Ж56, 9Ж143
Куликова А. Е. 9Л89
Кулишенко А. З. 9М64
Кумото Й. 9И58
Кунин А. М. 9М82
Кунянский Н. А. 9Н88
Курита К. 9М131
Курихара К. 9К299
Курияма С. 9Р29
Курочкин А. С. 9Р73
Куртепов М. М. 9И149
Кусаков М. М. 5Б606, 9М248
Кустодина В. А. 9Б436
Кучеренко М. М. 9П19
Кучеров Р. Я. 9Б415
Кучерявый В. И. 9Б273
Кучумов В. А. 9К89

Л

Лаврищев В. А. 9Ж120
Лагидзе Р. М. 9Ж131
Ладыженская И. В. 9М348
Лазарев А. Н. 9Б96
Лазарев В. Б. 9Б600
Лазарев В. И. 9Б494
Лазарис А. Я. 9П352
Лазурьевский Г. В. 9М30
Лайнер Д. И. 9Л106
Ланге Ф. К. 9Е18
Лантратов М. Ф. 9Б568
Лапкова Л. Б. 9Ж58
Лапшин Ф. В. 9Г133
Лапшина З. Я. 9Ж181
Ларионова А. С. 9Л171
Ласло А. 9М196
Лахтер К. Х. 9Д50
Латш В. В. 9Б382
Лебедев А. Г. 9Б468
Лебедев В. Г. 9В42
Лебедев В. И. 9Г36
Лебедев И. М. 9Н492
Лебедева Т. М. 9Н197
Леви С. М. 9Б645
Левин Э. С. 9Л208
Левина Р. Я. 9Ж124, 9Ж136
Левитман Х. Я. 9А24, 9А27
Левков Я. Л. 9Ж84
Левченко Ф. Ф. 9Л171
Левчук Н. А. 9К369
Левшина А. М. 9Ж56
Лейбман А. 9Н124
Лейдерман Ц. А. 9Д32
Леммлейн Г. Г. 9Б409
Леонова А. П. 9Н191
Леонтьев Е. А. 9Б624
Леонтьев Н. И. 9Е24
Лепеса А. М. 9К274
Лещинский М. Ю. 9К383
Лещук А. Е. 9М29
Ли А. Ф. 9Г11
Лившиц К. М. 9М294
Ливый Г. В. 9П626
Ли Гуан-лиан 9Ж222
Лизунов Н. В. 9Г141
Лийдья Г. Г. 9Б213
Лилеева А. К. 9Б402
Лин Вэен-лянь 9Ж124
Линшиц Л. Р. 9Б268
Линь Цзу-сян 9Б423
Липатов Н. Н. 9И27
Липина Т. Г. 9И346
Липшиц В. В. 9Н331
Лисина А. И. 9М19
Листовничий В .Е. 9Б379
Литвиненко М. С. 9М79
Литвинцев Ю. А. 9И172
Лифанов И. И. 9Е36
Лифшиц Л. М. 9Д153
Лихтенштейн Г. И. 9Б328
Лицарев М. А. 9Г56
Лобанова В. В. 9Г16
Лобашов А. А. 9Б273
Лобусевич Н. П. 9Л106
Лозовой А. В. 9М169
Лопатина А. М. 9Б647
Лосев И. П. 9Ж62, 9Р74, 9Р77
Лосева Е. Л. 9Б181
Лошкарев А. Г. 9Б554
Луань Дэ-кай 9М97
Луговской И. Г. 9М175
Лужецкий А. А. 9М225
Лукина М. Н. 9К370
Лукьянович В. М. 9Б624
Лун Тянь-хай 9Л232
Лухакоодер Э. Т. 9М98
Луценко Л. М. 9Ж62
Лушер А. 9М56
Лущик Н. Е. 9Б207
Лущик Ч. Б. 9Б200
Лыгин В. И. 9Б614
Лыков М. В. 9Н380
Лысенко В. И. 9Д88, 9Д141
Львова Н. М. 9Н68
Любезников В. К. 9П316
Любивая А. И. 9Н10—9Н12
Люкшенков А. Г. 9Л258
Люцканов Н. 9Н376, 9Н378
Лю Чан-чжи 9Л257
Лялин Е. В. 9И186
Ляпина Л. А. 9П316
Ляшенко В. С. 9Б182

М

Магидсон О. Ю. 9Ж175, 9Л121
Мазан Л. К. 9Д82
Майер Н. А. 9Ж208
Майорова Э. А. 9П84
Макаров И. А. 9Л15
Маки М. 9Н452
Макисима С. 9Б481
Макицуно Т. 9Л397
Макляев Ф. Л. 9Л111
Маковецкая К. Н. 9Л107
Максимов М. З. 9Е24
Максимова Г. В. 9Б209
Максимова М. В. 9Б367
Малахов В. Ф. 9Б305
Малинкин С. Г. 9Н331
Малкина Р. Г. 9И190
Малышева А. Ф. 9Б202
Малышева Л. А. 9Л106
Мальнова Г. Н. 9Л177
Мальцев В. Ф. 9Д82
Малюсов В. А. 9Л237
Мамедов Ф. А. 9М152
Мамыкин П. С. 9К228
Манафов Б. М. 9К205
Манвелян М. Г. 9Б380
Мантуров Н. 9И363
Манчев С. 9Н309
Марацуцева Г. В. 9Л248
Марић М. О. 9Л239
Марков В. П. 9В50, 9В51
Марков С. С. 9К122
Мартинсон Е. Н. 9Е22
Марх А. Т. 9Н93, 9Н95
Мархасев Б. И. 9К231
Марченко А. Ф. 9И247
Маслянский Г. Н. 9Б492
Масуда Х. 9Р29
Масуко Э. 9Б85
Матвеев В. К. 9Л204
Матвеева А. Д. 9Б122
Матвеева Т. Н. 9Л9
Матвиенко А. Д. 9К383
Матов Б. М. 9Н99
Матюхина Л. Г. 9М20
Матюшенский Б. В. 9М30
Mayo F. R. 9Р80
Махлин А. Н. 9К356
Махновецкий С. И. 9М32
Мацубара И. 9Н267
Мацуда Т. 9К12
Мацумото М. 9П62
Мацухара Т. 9К124
Маэда К. 9Л449—9Л451
Маэда Ц. 9Н338
Маэкава М. 9И196
Медведев К. П. 9М64
Медведев Н. М. 9Б187
Медведев С. С. 9Р86
Медведева В. С. 9И362
Медвецкая Г. А. 9К201
Медер В. А. 9К406
Мелик-Заде М. М. 9М227
Мелик-Степанова А. Г. 9М51
Мелик-Шахназаров А. М. 9М253
Мелких В. И. 9М57
Менчик З. 9Р5
Меняйло А. Т. 9Л101, 9Н494
Меркулов В. С. 9Б364
Метсик Л. Ю. 9М96
Метсик Р. Э. 9М96
Мидзуки Г. 9Л23
Мидзуно К. 9К218
Мидзуно Т. 9Л360
Мидзусима Т. 9К170
Мидзусина А. 9И38
Мидзутани К. 9П370
Мизрах Л. И. 9Л184
Микаэлян И. И. 9П615, 9П616
Микеладзе Г. Г. 9Н204
Мики Т. 9К127
Милаев С. М. 9Д85
Миллер А. Х. 9К328
Минаев Н. Г. 9Б382
Минин А. Н. 9М6
Минкин В. И. 9Ж64
Мино Я. 9Л359
Минскер К. С. 9П19
Минэгиси Т. 9И202
Мирзоева С. М. 9П309
Миролюбов Е. Н. 9И149
Миронов В. Ф. 9Л104
Мирошников П. И. 9К95
Мисаки Т. 9Д130
Митин Ю. В. 9Р102
Митрофанова Е. В. 9Ж213
Миура К. 9К401
Мифунэ А. 9П143
Михайлов А. Н. 9П615, 9П616
Михайлов В. А. 9Б537
Михайлов Г. И. 9Л184
Михайлов Н. В. 9П355
Михалев В. А. 9Л145
Михеев Е. П. 9Л177
Михеев М. А. 9И49
Михеева В. И. 9Б372
Михеева Н. Н. 9Ж155
Михлик Л. Х. 9Л266
Мищенко К. П. 9Р9
Миягава И. 9М231
Миядзаки М. 9Л358, 9Л360
Миядзаки С. 9И106
Мияти Х. 9К269
Мияути Т. 9И24
Младенов Ас. 9Н28
Мнджоян А. Л. 9Ж289
Мовсумзаде М. М. 9Л13
Моисеев П. А. 9И267
Моисеева К. А. 9Д30
Мокиенко Н. 9Н139
Молотков Д. 9Н183
Молочникова Ф. Э. 9К162
Молчанов Б. А. 9М76
Монастырский В. Н. 9М226
Морачевский А. Г. 9Б399, 9Б568
Моригути С. 9Н212
Морикава К. 9Л197
Морикава С. 9И38
Моримото М. 9И77
Морисава М. 9И179
Морисата Х. 9Л346
Морита К. 9Д94
Морита К. 9Л396
Моричева Н. П. 9Г115
Морозов А. М. 9Б6
Морозов В. П. 9Б80
Морозов К. П. 9К301
Морозова М. А. 9Л530
Морозова Н. К. 9Б344
Мостофин А. А. 9И145
Мотидзуки Х. 9Д130
Мохов Н. В. 9Б532
Мрнкова А. П. 9Ж47
Мунаката К. 9Л517
Мунэката Х. 9К138
Муравин Я. Г. 9Н224
Муравьев В. И. 9К171
Муравьева Л. А. 9Л321
Мураи К. 9Р48
Мурат К. Л. 9К97
Мурата Д. 9К337
Мурата Т. 9Д105
Мурата Х. 9В6
Мурашова Н. В. 9П326
Мураяма Х. 9К140
Мусабеков Ю. С. 9А1
Мусорок Е. Г. 9П591
Мута М. 9М139
Муто Х. 9Н311
Муттик Г. Г. 9Е35
Мухитдинов Р. Х. 9И17
Мышкис А. М. 9П328
Мышляева В. В. 9К371
Мюллер Р. Л. 9Б287

Н

Набиев М. Н. 9К119
Наватари М. 9К210
Нагао Х. 9П143, 9П150
Нагасака Х. 9И256
Нагатанигава Т. 9И134
Нагатэ М. 9К204
Надабан П. 9Н101
Надор Б. 9К306
Назаров Б. В. 9Л247
Назаров И. Н. 9Ж155
Назаров П. С. 9Л130
Назарова С. С. 9Л10
Найдич Ю. В. 9Б603
Накагава А. 9К191
Накагава Г. 9Д44, 9Д46
Накадзима Н. 9К137
Накадзима Т. 9Д151
Накадзима Т. 9М173
Накадзима Я. 9Л76
Накамура К. 9К294
Накамура К. 9П350
Накамура С. 9К65
Накамура Т. 9Н264
Наканиси К. 9Б85
Наканиси К. 9Л358
Наканиси Т. 9Р71
Наканиси Х. 9П351
Накано К. 9Е59
Накано С. 9Л346
Накао Х. 9Л357
Намиот А. Ю. 9Б548

. 142, 9П268
Нарасаки Т. 9Д189
Наринская А. Р. 9П298
Народицкий Я. Е. 9И122
Наугольников Б. И. 9Б80
Нахманович Б. М. 9Н331
Небиеридзе Д. П. 9Б549
Негреев В. Ф. 9И237, 9И238
Неклюдов А. Д. 9Р77
Некрасов Д. Н. 9Б606
Некрасов Ю. Д. 9К122
Немерюк Г. Е. 9Д127
Немет А. 9М196
Немец О. Ф. 9Б2
Немировский А. Н. 9М200, 9М210
Несмеянова Г. М. 9Б410
Несмеянова Л. И. 9Г35
Несмеянов А. Н. 9Ж31, 9Ж246, 9Ж247
Неугодов П. П. 9М110
Нефедов О. М. 9Ж84
Нечаев Л. Н. 9Н89
Ни Л. П. 9К147
Ники Х. 9К300
Никитенков В. Е. 9Ж218
Никитин Н. И. 9П438
Никитина К. В. 9Н68
Николаев И. Н. 9М119
Николаев Н. И. 9А38
Николаев П. И. 9И86
Никонова Л. А. 9Ж247
Ниньо Н. 9Б598
Нисельсон Л. А. 9Б555
Ниси Т. 9К23
Нисикава Х. 9Н278
Нисиока С. 9Н264
Нисиока Т. 9П24
Нисияма И. 9П631
Нисияма Т. 9Н212
Нитта К. 9Л449—9Л451
Нифонтова С. С. 9М248
Ни Цзя-цзянь 9В63
Ничипоренко С. П. 9К288
Ни Ши-шэн 9Б395
Новиков А. И. 9Д42
Новиков П. Ф. 9К406
Новиков С. С. 9Ж181
Новикова Е. С. 9Н492
Новоселова А. В. 9К70
Номагути К. 9П23
Номура Н. 9П396
Носенкова Н. Г. 9Л302
Носиро К. 9Н272
Носов М. П. 9П366
Носова Н. И. 9М14
Носонович А. А. 9Б603
Нота Ц. 9П196
Нотыч А. Г. 9М67
Нудельман А. Б. 9К72
Нудельман С. Л. 9Е10
Нуллер П. А. 9М79
Нуриев М. 9И237, 9И238
Нурксе Х. Х. 9М95
Ньюмен М. С. 9Ж40
Нэки К. 9М180
Нэки К. 9Н448

О

Оборин В. И. 9М166
Обуховский Я. М. 9М73
Обэ М. 9И254
Огава Т. 9П59
Оганджанян Н. М. 9Ж289
Огарков В. С. 9М121
Огасавара С. 9Л197
Огата Ю. 9К135
Оглоблин Н. Д. 9М52
Огнева О. 9Н67
Огневская Т. Е. 9П316
Огура И. 9Г40
Огурцов С. В. 9Б469
Одзаки С. 9Л197
Одзоно Я. 9Б501
Ожимкова О. В. 9Б374
Ои Н. 9Д48
Оиси К. 9М133
Окада М. 9Н455
Окада Т. 9К212
Окадзаки М. 9Л206
Оками И. 9Л449, 9Л450, 9Л451
Окач А. 9Д89
Окияма К. 9П283
Окура И. 9Д112
Олексин П. Е. 9Г87
Ольдекоп Ю. А. 9Ж208, 9Ж209
Ольховский И. А. 9К267
Ольшевская К. Я. 9М200
Онищенко А. С. 9Б122
Оранский Н. И. 9М105
Орданская Б. С. 9М51
Ордян М. Б. 9Л57
Орлов И. 9Н178
Орлов Н. Ф. 9Ж231
Орловская К. И. 9Н52
Осака И. 9И38
Осико В. В. 9Б209
Осима Т. 9П349
Осинина О. Г. 9М260
Осипов А. А. 9А39
Осокина Д. Н. 9Б639
Осокина Т. А. 9К371
Остриков М. С. 9М166
Островская А. Б. 9Г83
Ота Д. 9К269
Оуми М. 9П318
Оцубо Х. 9К343
Оше А. И. 9Б587
Ояма И. 9И83

П

Павленко Н. П. 9Л53
Павлинов Л. В. 9Б182
Павлов Б. В. 9Б286
Павлов Н. 9Н161
Павлов Н. Н. 9П643
Павлов С. А. 9П219, 9П642
Пазиков А. И. 9А26
Палатбеков П. Н. 9Д87
Палеолог Е. Н. 9Б584.
Панин Г. И. 9П54
Пансевич-Коляда В. И. 9Ж46, 9Ж51
Пантелеев А. С. 9К361
Панферов К. В. 9П64
Панфилова Н. Е. 9Н156
Панченков Г. М. 9Б305, 9Б494
Папаян Г. Л. 9Ж289
Написов И. М. 9Р79
Написова В. И. 9Б514
Напок К. К. 9М365
Парасунько Е. 9Н399
Парилов В. А. 9М116
Парпиев А. 9Г87
Парусников В. Н. 9К105
Пархоменко В. 9М153
Парыгина Г. К. 9Д62
Пасечник М. В. 9Б27
Пасхалис Т. К. 9П307
Пасхин Н. П. 9К162
Паткуль Г. 9Н137
Пахалок И. Ф. 9М68
Пашнин М. И. 9М106, 9М108
Пегушин А. В. 9И47
Пелихов Г. В. 9К409
Пелькис П. С. 9Ж122
Пентегова В. А. 9М19
Первеев Ф. Я. 9Ж237
Перевалова Э. Г. 9Ж246
Перельман Т. Л. 9И52
Перельман Я. М. 9Л318
Перов Е. В. 9Б553
Перятинский Г. Ф. 9К396
Песин В. Г. 9Ж207
Петерсилье И. А. 9Г37
Петков В. 9К385
Петрашень М. И. 9Б170
Петренко А. В. 9П331
Петров А. А. 9М163
Петров А. Д. 9Ж84, 9Ж222
Петров В. Н. 9И29
Петров К. А. 9Л111
Петров К. Д. 9Л45
Петрова Е. А. 9Г60
Петросян П. А. 9А34
Петру Ф. 9Ж271
Петрунь В. Ф. 9Г61
Петухов Г. Г. 9Ж213, 9П352
Петюнин П. А. 9Ж111
Печатина В. И. 9Н191
Пивницкий К. К. 9Ж276
Пиллер Б. 9П532
Пинскер З. Г. 9Б136
Пинчук А. М. 9Ж233
Писаренко А. П. 9П298
Пискарев К. А. 9К301
Пишнамазааде Б. Ф. 9М152
Плакидин. В. Л. 9Ж120
Пlановский А. Н. 9И86
Плахов В. А. 9Д155
Плевако Н. А. 9П565
Плетюшкина А. И. 9Б497
Плотникова Г. И. 9Ж74, 9Ж75
Плунгянская М. Н. 9К387
Плюснин В. Г. 9Б453
Плюшкин М. З. 9К162
Плющев В. Е. 9В9, 9В21, 9Д65, 9К83
Плят Ш. Н. 9К279
Поволоцкая Н. Н. 9М19
Погорелый А. Д. 9Б344
Подклетнов Н. Е. 9М151
Поззетто Л. 9М47
Позин М. Е. 9Б384
Покровская Е. С. 9Ж125, 9М248
Полежаева Н. А. 9Ж234
Половой Ю. Н. 9М251
Полтева Н. Д. 9П461
Польгейм Л. В. 9П219
Поляков А. И. 9Р100
Полякова Г. В. 9К201
Полякова С. Г. 9Н492
Полянская А. Л. 9Ж67
Пономарев И. Ф. 9К238
Попко В. Н. 9К374
Попова Е. В. 9Л231
Попова Е. Н. 9П331
Попова Л. Ф. 9А37
Попова Т. И. 9М266
Попутников Ф. А. 9М68, 9М69, 9М74
Порай-Кощиц Е. А. 9Б281, 9Б282
Порай-Кощиц М. А. 9Б158
Порошин К. Т. 9Р78
Портной К. И. 9Б371
Портнягина В. А. 9Ж67
Поташников М. М. 9Л43
Потемкина З. И. 9П355
Починок В. Я. 9Ж67, 9Ж206
Праведников А. Н. 9Р85, 9Р86
Преображенская Е. А. 9Л56
Преображенский Н. А. 9Ж150
Пржебыльский М. И. 9П319
Привалов В. Е. 9Л43
Причко В. Я. 9Н319
Прозоровский А. С. 9Л243
Пройкшас В. 9Л51
Прокопюк С. Г. 9М363
Просвиряков В. Д. 9Д52
Проскурякова Г. Ф. 9Б646, 9Д125
Простаков Н. С. 9Ж155
Протопопова Н. П. 9Д80
Протопопова Т. В. 9Л196
Прохоров В. А. 9В16
Прохорова Н. И. 9Р78
Пруидзе В. Г. 9Н203
Пряхина Л. И. 9Б374
Пугачевич П. П. 9Б600, 9Б601
Пучеров Н. Н. 9Б27
Пучина В. А. 9П331
Пушкина З. В. 9Г69
Пятигорская Л. И. 9Б367
Пятницкий М. П. 9Ж58, 9Д170

Р

Рабинер Н. Я. 9Н88
Рабинович Б. Н. 9В3
Рабинович И. Б. 9Б273
Рабкин Л. И. 9К301
Работнов В. В. 9К89
Равикович А. М. 9М343
Радоев А. 9Н28
Райбурд С. М. 9Р95
Райтман Л. Н. 9М79
Райцева М. К. 9М33
Райчев М. 9Н31
Райченко Т. Ф. 9К261
Разбирин Б. С. 9Б194, 9Б204
Разуваев Г. А. 9П352
Ратникова Г. И. 9Г66
Ратобыльская В. А. 9Б284
Рафф Е. Л. 9Д26
Рахлин И. В. 9П102
Рахмилевич Р. З. 9И55
Рачинский В. В. 9Б627
Рез И. С. 9Б229
Резников В. Д. 9М223, 9М226
Резников М. Е. 9М258
Резниченко В. А. 9Б469
Рекенглаз Л. Э. 9Б415
Рекшинская Л. Г. 9Г75
Ремаев В. В. 9Б6
Ремнев В. Ф. 9М364
Реутов О. А. 9Ж1
Ризверг И. И. 9Н266
Рихтер К. 9Ж237
Робинзон Е. А. 9М254
Рогачев В. И. 9Н78, 9Н84
Рогов И. 9Н178
Роговин З. А. 9Р100
Родивилова Л. А. 9Р95
Родина М. В. 9А29
Родионов А. Н. 9Ж128
Родионов С. Е. 9П307
Родионов Ф. Ф. 9Б258
Родникова В. В. 9К316
Рождественская И. Д. 9Б482
Розанова Ю. М. 9Л145
Розен Г. 9Н112
Розенберг Л. М. 9М248
Розловский А. И. 9И362
Розовский А. Д. 9К396
Ройзен И. С. 9И362
Ройтер В. А. 9Б489
Романова П. М. 9П309
Романьков Ю. И. 9Б407
Росоловский В. Я. 9В16
Ростовцева И. В. 9М166
Ростоцкий Б. К. 9Л464
Рострипенко И. А. 9Н371
Рояк С. М. 9К371
Рубина Т. Д. 9Л168
Рублев С. Г. 9К97
Руденко А. П. 9Б499
Руденко В. А. 9Ж181
Рудковский Д. М. 9Н449
Ружникова Т. Н. 9Г115
Русаков А. А. 9Б368
Русанов А. И. 9Б359
Русьянова Н. Д. 9М77
Рууге Э. К. 9Б20
Рыбаков Л. 9И238
Рыбакова Г. И. 9Б80
Рыжинский В. З. 9Л107
Рыжков Е. М. 9Б562
Рысова А. П. 9П492
Рычков А. И. 9И159
Рютов Д. Г. 9Н2
Рябинин А. А. 9М20
Рябинин Ю. Н. 9Е28
Рябов А. Н. 9Б329
Рябова Г. Г. 9Б184

С

Сабинин В. Е. 9Б399
Сабурдо Г. А. 9И35
Савабатака Я. 9И83
Савада Я. 9К210
Савин В. В. 9М253
Савицкий С. Е. 9К326
Сагакова В. П. 9Н10—9Н12
Сагами Э. 9И255
Садовский М. А. 9Б463
Садовый И. Е. 9Н366
Сазанов Ю. Н. 9Р102
Сазонова В. А. 9Ж247
Сайто К. 9И244
Сайто Н. 9М139
Сайто С. 9Н50
Сайто Я. 9Б481
Сака К. 9Н50
Сака Т. 9К210
Сакаи С. 9Р48
Сакакибара К. 9К210
Сакисака М. 9П2
Сакураи К. 9Б501
Салимгареева Ф. Г. 9Л39
Салихов С. Б. 9П531
Салманова М. И. 9И317
Самохвалов Г. И. 9Ж294, 9Ж295
Самсонов Г. В. 9Б138, 9Б371
Самусь Н. М. 9В55
Самэдзима Я. 9К204
Сандыбаев О. 9Д77
Сано Т. 9Р30
Сапиро М. М. 9М31
Саркар С. 9М62
Саркисов М. А. 9И191
Сатановский П. Л. 9К268
Сато М. 9Л329
Сато С. 9Н278
Сато Х. 9Л357
Сато Ю. 9М340
Сатода И. 9Л346
Сатомура А. 9К180
Саутин Б. В. 9П301
Сафаралиев Д. К. 9М199
Сафаров В. И. 9Б194
Сафронов Л. И. 9К284
Саюн М. Г. 9Д50
Сбамото Г. 9Л453
Свердлов Р. Ш. 9К205
Светозарова В. М. 9Б498
Свечников В. Н. 9Б406
Свиридов В. П. 9М162
Севастьянов Б. К. 9Е11, 9Е12
Седлер А. И. 9Н500
Седова К. Д. 9Л258
Семененок Л. С. 9Ж181
Семенченко В. К. 9Б403
Семерчан А. А. 9Е28
Семкина Н. В. 9К228
Сенеш М. 9Н101
Сениченко С. Е. 9М43
Сенкевич В. В. 9Н331
Сенцова В. П. 9Б397
Сёра Т. Я. 9Л537
Сергеев П. Г. 9Ж83
Сергеева Н. Е. 9Г49
Сергиевская Е. М. 9Б439
Сердешнев А. В. 9Л305
Серебряков Н. Г. 9Л260
Серков А. Т. 9П360
Серова Г. Ф. 9Б595
Сечина Н. П. 9Г25
Сиба Д. 9П359
Сибата Т. 9К124
Сивов В. А. 9П307
Сиволап И. К. 9Н255
Сигаки М. 9К48
Сигэно Й. 9П598
Сидельникова Г. И. 9Л20
Сидоренко Г. А. 9Г60
Сидорова Т. Т. 9Ж31
Сийрде Э. К. 9М98
Сикатани Й. 9К120
Силина Е. И. 9К162
Силина Л. 9Р18
Симада М. 9И92
Симанов Ю. П. 9Б367
Симаути Т. 9Б85
Симдянкин И. И. 9П430
Симидзу К. 9Л446
Симидзу С. 9Л453
Симидзу Ц. 9Л414
Симидзуя И. 9П267
Симодайра С. 9И162
Симоямада М. 9К137
Симулин Н. А. 9М78
Синайский Г. М. 9П331
Синеглазова В. Ф. 9Д127
Синилова Н. Г. 9Л270
Синовара С. 9К343
Синода Й. 9П103
Синяк Ю. Е. 9Б506
Сионоя С. 9Б320
Сираи Т. 9Л197
Сираками О. 9К209
Сиро Х. 9М129
Сиротников С. З. 9М31
Ситникова Е. Н. 9Н444
Си Цзу-вей 9Л39
Скатынский В. И. 9К406
Скварченко В. Р. 9Ж124
Сколдинов А. П. 9Л196
Скопинцев Б. А. 9Г129
Скорнякова Т. А. 9П219
Скоробогатова Н. В. 9Г60
Скриплев В. Е. 9И99
Славчев Д. 9И248
Слинкин А. А. 9Б482
Слисаренко Ф. А. 9Н396
Слиткова А. А. 9П537
Слюсаренко Н. А. 9Н91
Смиренский С. П. 9Л325
Смирнов А. А. 9Б137
Смирнов В. С. 9Л8
Смирнов Н. И. 9Б402
Смирнов Р. Н. 9П302
Смирнов С. С. 9М86
Смирнова И. Н. 9И233
Смирнова М. И. 9М119
Смирнова О. В. 9Ж62, 9Р74, 9Р77
Смоленский В. Б. 9М15
Смолян З. С. 9П352
Смурова Е. В. 9Р74
Соболев Б. П. 9Б253
Соболев М. А. 9П444
Сога Д. 9П85
Согомонян М. С. 9К205
Сойфер Р. Д. 9Л325
Сокол В. А. 9Н491
Соколов А. Н. 9Б224
Соколов Н. Н. 9Ж218
Соколова В. Н. 9Л121
Соколова Е. Б. 9Ж47
Соколова И. Г. 9Б151, 9Б367
Соколова Т. А. 9Д4
Соколовская Е. М. 9Б367
Соколовский А. Д. 9К321
Соколовский А. Л. 9Н46
Сокольский Д. В. 9Н413
Соловьев С. П. 9Б227
Соломонов Д. И. 9М44
Солонникова Л. А. 9Б371
Сомин Б. Х. 9Б382
Сомова А. И. 9Р97
Сонин А. С. 9Б230
Сонода С. 9М130
Сопова О. И. 9П460
Сорина Г. А. 9Б358
Соркин М. М. 9К56
Сотников А. В. 9Г134
Сотникова Л. И. 9Л106
Спектор Ш. Ш. 9М179
Спивак Р. Е. 9Л144
Спиров Н. 9Н327
Спицын Викт. И. 9Б303, 9В40
Спицын И. 9Б410
Ставровская В. И. 9Л503
Станев Ст. 9Л236
Старикович Е. Е. 9П553
Старобинец И. С. 9Г87
Старый И. Б. 9Б215
Стегнер Г. 9Б499
Стендер В. В. 9К175, 9К188
Степаненко М. Г. 9К384
Степанчиков А. А. 9М119
Степин Б. Д. 9Д65, 9К83, 9К96
Степина Н. Э. 9Б382
Стерлядкина З. К. 9Б372
Стефанова Л. Н. 9Б631
Стеханов А. И. 9Б191
Стогова А. В. 9Б393
Стойков С. А. 9Н376
Стольников В. В. 9К395
Сторонкин А. В. 9Б359
Стоянов В. 9М17
Стратиенко В. Т. 9Ж232, 9Ж233
Стрелов К. К. 9К253, 9К261
Стрелков М. И. 9К367
Стрелков П. Г. 9Б326, 9Е36
Стрижевский И. И. 9К79, 9Л49
Строителева Г. П. 9Д72
Стрункин В. А. 9И193
Стукановська Н. О. 9Б489
Стырикович М. А. 9Б549
Субханвердиханова В. В. 9М227
Суворова Л. А. 9Б206
Суга Й. 9И59
Сугано Э. 9П631
Сугияма М. 9К207
Судзуки С. 9П53
Судзуки Я. 9Н243
Суми К. 9К120
Сунагава Г. 9Л357
Сун Да-чен 9Г93
Сунин Г. С. 9Б558
Сухенко К. А. 9Д30
Сухневич В. С. 9Д27
Сухоруков Б. И. 9Б100
Сухотин А. М. 9Б562
Сыгора К. 9Ж282
Сыдыков Ж. 9Г134
Сыркин Я. М. 9К363, 9К367
Сыроежкин И. Т. 9А28
Сысоева Е. С. 9Д176
Сытник З. П. 9Л561
Сэкино М. 9П198
Сэноо И. 9Н455

Т

Тавара С. 9П144
Тагая М. 9И170
Тагеева Н. В. 9Г99
Тагути И. 9Р30
Тада К. 9Д48
Тада С. 9Н330
Тай М. 9П631
Такаги К. 9Б201
Такаги Т. 9П365
Такамото С. 9Д41
Такао Д. 9И160
Такасуна М. 9М133
Такасэ И. 9П592
Такатани Т. 9М139
Такахаси Г. 9П92
Такахаси К. 9И78
Такахаси Р. 9И202
Такахаси С. 9П356
Такидзава Т. 9Р30
Такуми С. 9М133
Такэбэ Т. 9Л455
Такэда М. 9П311
Такэи Т. 9И256
Такэи Ц. 9К123
Такэкиё С. 9Б41
Такэмото К. 9Л34
Такэмура Х. 9П283
Такэносита Н. 9Н264
Такэтоми Н. 9Н281
Такэути Й. 9И182
Такэути О. 9И112
Такэути Т. 9Л449—9Л451
Такэути Х. 9К145
Такэхиса М. 9И8
Талин А. А. 9Н91
Тамаки К. 9Б643
Тамм И. И. 9Б463
Тамура Э. 9И236
Танака К. 9Л359
Танака М. 9А3
Танака Т. 9П28
Танигути И. 9П132
Танэ С. 9П192
Танэмура Ф. 9К269
Таран Ю. Н. 9Б375
Тарарыков Г. М. 9Н270
Тарасов В. В. 9Б283, 9Б284
Таргоков М. М. 9Н331
Таскаева Т. П. 9Д62
Татани Я. 9Р30
Татаркина Г. В. 9М200
Татевский В. М. 9Б116
Татиока С. 9Л359
Таций Ю. А. 9И318
Тацудзаки Н. 9К98
Телешов Э. Н. 9Р86
Теплов И. Б. 9Б20
Терентьев П. Б. 9Л528
Терешенко Ф. П. 9П626
Тер-Иоанесян Л. А. 9Л13
Тер-Оганесов Я. Г. 9Г6
Тетеи П. 9Б493
Тетерин Г. А. 9Б565
Тиличенко М. Н. 9Ж109
Тимофеева Е. А. 9Л8
Тимофеева Е. М. 9Н399
Тимофеева С. Н. 9Г126
Тимофеевичева О. А. 9Б601
Тимохин Б. И. 9К301
Тимохин Г. А. 9Л44
Тимошенко М. И. 9Л322
Типцова В. Г. 9Д4
Титани Т. 9В77
Титкова Н. Ф. 9Г41
Тихонович С. Е. 9Л549
Тишин И. Г. 9Д30
Тищенко Г. Н. 9Б158
Тищенко Д. В. 9М14
Тищенко Е. И. 9К413
Ткаченко В. Д. 9Н236
Ткачук В. Г. 9Г135
Тогаси М. 9К294
Тоёсима С. 9И254
Тоёсима С. 9Л339
Тоёта Х. 9К135
Токарева Л. Г. 9П355
Токуда С. 9К206
Токумото А. 9К28
Токумура Х. 9Н274
Токуно С. 9К28
Толкачева Л. А. 9Д38
Толмачёва Л. П. 9Б553
Толстопятова А. А. 9Б490
Томашов Н. Д. 9Б584, 9И149, 9И154
Тонкошкуров Б. А. 9М162
Топчиев А. В. 9М248
Торгов И. В. 9Ж276
Торопов Н. А. 9К373
Торопчинов А. Н. 9М221
Тоси Я. 9Р48
Траггейм Е. Н. 9В50, 9В51
Тренке Ю. В. 9П305
Третьяков Д. Н. 9К187
Третьякова Г. С. 9Н357
Тривус Н. А. 9М188
Трифель М. С. 9И237, 9И238
Тронев В. Г. 9В42
Тропп М. Я. 9Л270
Трофименко Н. Г. 9Л549
Трофимов А. М. 9Б631
Трофимова И. В. 9Л106
Трубников В. Ф. 9Н208
Туранская Н. В. 9Г27
Турьян Я. И. 9Б595
Тыжнов А. В. 9М118
Тэрада Ю. 9П132
Тэрадзава С. 9К209
Тэраниси М. 9П285
Тюдеш Ф. 9Р49
Тютюнников Б. Н. 9Н410

У

Уваров И. П. 9М16
Уварова Э. И. 9М246
Удовиченко Ю. К. 9Е24
Уйбо Л. Я. 9Б200
Укан М. 9К210
Укан Н. 9П336
Укше Е. А. 9К201
Умно С. 9Л358, 9Л360
Умник Н. Н. 9Л237
Умэдзава Х. 9Л445, 9Л449
Умэмура Т. 9Н274
Умэмура Х. 9К135
Урываев В. А. 9Г143
Усами С. 9Н281
Усманов А. Г. 9Б267
Устынюк Ю. А. 9Ж246
Утида М. 9П150
Утида С. 9Л522
Утида С. 9М128
Утихаяси М. 9Л359
Ухолин С. А. 9Б59
Ушаков С. Н. 9П38
Ушенко И. К. 9Ж163
Уэда Р. 9Н277
Уэда Т. 9Л339
Уэмура К. 9Р71
Уэно Й. 9Л359
Уэсуги С. 9К133

Ф

Фараджев Х. Ф. 9М227
Фастовец О. С. 9П626
Федер М. Л. 9Л528
Феднева Е. М. 9Ж91
Федоров Н. 9Н178
Федорова Е. М. 9Д142
Федорова Л. А. 9Б435
Федорчук В. П. 9Г62
Федосеева Г. Т. 9П19
Федотова О. Я. 9Р73
Фельдман Ю. Г. 9И341
Феофилов Е. Е. 9М200, 9М245
Фетваджиев В. 9Н209
Фигуровский Н. А. 9Б407
Филиппов М. П. 9В55
Филиппова Р. С. 9Б305
Филиппович Е. И. 9Ж150
Филько А. И. 9И229
Финкель Э. Э. 9Б308
Финкельштейн А. И. 9Б100
Флис И. Е. 9Б335
Фляте Д. М. 9П492
Фодиман З. И. 9Л208
Фокин А. В. 9Л111
Фомина И. А. 9Л551
Фомина Л. П. 9П305
Фортунатов О. Г. 9Р77
Фрейдлина Р. Х. 9Ж31, 9Л73
Френкель Г. М. 9Н331
Фридман Е. Л. 9М79
Фролов Б. А. 9Е35
Фролова Р. И. 9Г31
Фрумкин М. Л. 9Н84
Фудзивара И. 9К23
Фудзивара Ф. 9Д14
Фудзии Г. 9Л455
Фудзии С. 9П403
Фудзии Х. 9К275
Фудзии Я. 9К23
Фудзикава Ф. 9Л352
Фудзивара Ф. 9Д14
Фудзиока С. 9К209
Фудзиока Я. 9П356
Фудзита Т. 9Л455
Фукава Х. 9Л23
Фукао Я. 9Л2
Фукуда Й. 9Б619
Фукуи Г. 9И6
Фукунага К. 9Л467
Фукусима С. 9К88
Фукусима Х. 9Д151
Фукутани Х. 9И241
Фурудзава М. 9П479
Фуруя М. 9П246
Футода Т. 9П132

Х

Хавкин Л. П. 9Е21
Хага Х. 9И221
Хазанова Н. Е. 9Б268
Хаит Ю. Л. 9Б519
Хайленко Л. В. 9Б545
Халецкий А. М. 9Ж207
Халуповский М. Д. 9Б205
Хамадзаки К. 9И80, 9И81
Хамасима М. 9И8
Ханларова А. Г. 9М227
Ханэсака Д. 9И79
Хара К. 9П499
Харада Н. 9П408
Харахашьян Э. Г. 9Е11
Харин С. Е. 9Б644
Харитонович К. Ф. 9Б366
Хархаров А. А. 9П553
Хасимото Й. 9И220
Хасэгава Х. 9Д17
Хасэгава Я. 9П186
Хата Ю. 9К210
Хаттори Д. 9П33
Хаяма С. 9П518
Хаяно В. 9Н455
Хаяси Т. 9Ж39
Хаяси Т. 9Н451
Хаяси Ю. 9И4
Хаяси Ю. 9К335
Хаясида М. 9Н277
Хвостенков С. И. 9К377
Хейн А. Л. 9М197
Хелемский М. З. 9Н345
Хетагурова Ф. В. 9П520
Хилай А. Н. 9М87
Хинэ Ф. 9К212
Хирага Х. 9П198
Хиракава С. 9М145
Хираки С. 9П231
Хирано 9М49
Хираока С. 9П291
Хиросэ Й. 9К299
Хо Й. 9Б619
Ходак В. А 9Л231
Ходоров Е. И. 9К379
Хольмер О. М. 9Н492
Хомченко Г. П. 9Б497
Хонда Х. 9К210
Хондзё М. 9Л359
Хори Т. 9П66
Хосино Й. 9Д47
Хосои Т. 9К132
Хосокава К. 9Л203
Хохлов В. К. 9К365
Хоцянова Т. Л. 9Б159
Хочолава И. А. 9Н202
Храпай В. П. 9Д146
Хрипин А. Г. 9П626
Христофоров Б. С. 9Д71 — 9Д73
Хуа Чжэнь-шэн 9Л234
Худоян К. Л. 9Л57
Хургин Ю. И. 9Р78
Хюссе И. Ю. 9М96

Ц

Цаков Д. 9Н305
Цап М. Л. 9Д38
Царовский И. Д. 9Г53, 9Г54
Цветков В. И. 9К95
Цвилинг А. Я. 9Н95
Цейтлин Х. А. 9И193
Цереградский В. А. 9М256
Церинео М. А. 9Б2
Цинцевич В. М. 9Б497
Ципруш Р. Я. 9Н60
Цирлина Р. Н. 9М169
Цой Чан Зюн 9К270
Цубота Х. 9Д18, 9Д51
Цуго Я. 9Д48
Цугэ Т. 9К132
Цукино М. 9К269
Цуцуми С. 9Ж35, 9Р58
Цхай В. А. 9Б612
Цыб П. П. 9Д50
Цыновников А. С. 9М72
Цытович Н. Э. 9Ж125

Ч

Чагунава В. Т. 9К110
Чалов Н. В. 9М29
Чаман Е. С. 9Ж171
Чанышева И. С. 9Б127
Чапский К. А. 9П64
Чеботарев О. В. 9Д159
Чебурков Ю. А. 9Л75
Чельцов В. С. 9Л545
Чен Н. Г. 9И228, 9И232
Чередник И. Д. 9Н346
Черкасов П. Х. 9Л43
Черкасова А. А. 9Ж171
Черкасова Л. М. 9Л43
Чернавская Н. М. 9Б516
Чернавский Д. С. 9Б516
Черниховс Ю. А. 9Д92
Чернов А. А. 9Б409
Черномордик Б. М. 9М217
Чернышев Е. А. 9Ж222
Чернышев Ю. П. 9К383
Чернявская М. К. 9К59
Черняев И. И. 9В53
Черторижский А. В. 9Л130
Черчес Х. А. 9М18
Чесноков О. Ф. 9Д27
Чехов А. П. 9И151
Чечик Л. Е. 9П319
Чечушков Г. Н. 9М266
Чжан Синь 9М66
Чижиков Д. М. 9В3
Чикваидзе В. Б. 9Г57
Чиков В. М. 9Н182
Чиркина З. А. 9Д86
Чирко В. И. 9Б27
Чмутов К. В. 9Д12
Човник Л. И. 9Ж163
Чомаков Х. 9Н166
Чорбов Я. 9Н169
Чугай А. Д. 9П319
Чуйко И. В. 9Л311
Чуковская Е. Ц. 9Л73
Чуфарова И. Г. 9Д54
Чухаджян Г. А. 9Ж48
Чхетиани А. И. 9Н313

Ш

Шабадаш А. Н. 9Р95
Шабарова З. И. 9Ж219, 9Л176
Шаврин А. М. 9Д31
Шаврыгин П. И. 9Г94
Шадикян В. С. 9М221
Шапиро Д. К. 9Н52
Шарова А. К. 9Г70, 9Д54
Шарф Х. 9Л51
Шаталин А. А. 9Д150
Шаталов А. Я. 9Б397
Шафранская В. Н. 9Л515
Шахнаронов М. И. 9Б531
Шаховской Г. И. 9Е29
Шахпаронов М. И. 9Б533
Шашкин П. И. 9М261
Шваб В. А. 9И31
Швецова З. Н. 9Л47
Шебанова М. П. 9Ж47
Шевелев В. А. 9Л464
Шевляков А. С. 9П19
Шевцов И. С. 9М199
Шевченко А. И. 9М73
Шевченко А. С. 9П360
Шевченко В. И. 9Ж232, 9Ж233
Шевченко О. П. 9Б20
Шеляг В. Р. 9М42
Шемерянкин Б. В. 9М72
Шендерова Р. И. 9Л16
Шереметьева Ф. 9Н138
Шеянова Ф. Р. 9Л400
Шафијева С. Б. 9Г138
Шиканова И. А. 9П510
Шиманская М. 9Б502
Шиманский Н. И. 9М86
Шипилов В. Ф. 9К95
Шипулин Ф. К. 9Г46
Широкова Н. Е. 9М200
Шишкина М. В. 9М248
Шишков В. П. 9Ж249
Шишков Д. А. 9Д56
Шмагин Я. Г. 9М210
Шольц Н. Н. 9К301
Шор Г. И. 9М226
Шорникова Н. М. 9Н59
Шостак Ф. Т. 9Д54
Шостаковский В. М. 9Ж54
Шостаковский М. Ф. 9Ж74, 9Ж75, 9Ж214
Шрейдер А. В. 9И230
Шрубович В. А. 9Ж67
Штейншнайдер Г. М. 9М199
Штыркова Е. А. 9Н377
Штюпель Г. 9Н450
Шуйкин Н. И. 9Ж54, 9Ж85, 9Л40
Шулепов С. В. 9М107, 9М109
Шуляковская Н. С. 9Г41
Шутый Г. В. 9К303
Шушерина Н. П. 9Ж136
Шушпанов П. И. 9Н196

Щ

Щеблыкин Н. П. 9Н331
Щербакова Е. В. 9Н93, 9Н106
Щербина В. И. 9П444
Щукарев С. А. 9Б329

Э

Эйбатова Ш. Э. 9М152
Эйсмонт И. И. 9М86
Экмекджян С. П. 9Л57
Экснер О. 9Ж304
Элиасберг И. И. 9К71
Элпашберг М. Б. 9Б191
Эллерт Г. В. 9В53
Эльдаров Ф. Г. 9Б534, 9Б535
Эльстинг О. Г. 9Е3
Эндо Ю. 9П157
Энтелис Ф. С. 9К303
Эпштейн В. Г. 9П316
Эриванская Л. А. 9Л40
Эршлер А. Б. 9Л184
Этлис В. С. 9П19

Ю

Юаса Ю. 9П132
Юдин Н. И. 9Г72
Юдицкая А. И. 9Н197
Юкава Я. 9Д154
Юранова Л. И. 9В21
Юренков Н. И. 9М68, 9М69
Юрженко Т. И. 9П331
Юрченко В. И. 9К405
Юрю Т. 9К69
Юсипов А. А. 9М58

Я

Ябко Я. М. 9П644
Яворский И. А. 9Б625
Якобсон Г. Г. 9Л168
Яковенко Е. И. 9Б514
Яковлев А. 9Н183
Якубов М. К. 9Н411
Якубов Х. М. 9П591
Якубович И. А. 9К162
Якушкин М. И. 9Л31
Ямагути Г. 9М280
Ямагути Т. 9П150
Ямада М. 9Н276
Ямада М. 9П318
Ямада Т. 9К339
Ямада Т. 9П41
Ямадзаки Д. 9И60
Ямамото Г. 9К273
Ямамото К. 9Н467
Ямамото Р. 9Л477
Яманои Т. 9П559
Ямаока Г. 9Н455
Ямасита К. 9Н274
Ямасита М. 9Н436
Ямасита Ю. 9Р59
Ямаути Я. 9П25
Ямпольский М. З. 9Д5
Ямпольский П. А. 9Б6

Яровенко В. Л. 9Н331
Яровой И. А. 9Д88
Ярым-Агаев Н. Л. 9Б353—9Б355
Ястребов В. В. 9Е31
Ясуда Т. 9П26
Ясун Э. 9К124
Ятани Т. 9П598
Яценко К. Ф. 9И99
Яэк И. В. 9Б213

A

Ababi V. 9Г95, 9К148
Abbotson W. 9П273
Abdel Kader M. 9Ж182
Abe M. 9Г85
Abernethy J. L. 9Ж110
Abidi S. T. H. 9Б37
Abraham E. P. 9Л444
Abramski H. 9П252
Accary A. M. 9Л540
Acheson R. M. 9Ж33
Ackerman B. 9М229
Adachi A. 9Н427
Adámek M. 9Ж180
Adams E. P. 9Ж148
Adcock P. H. 9Л496
Adda Y. 9Б472
Adermann G. 9Ж303
Adlassnig K. 9К354
Adolfsson G. 9В11
Adrian R. C. 9И366
Agatsuma N. 9П367
Aggarwal J. S. 9П226
Aggarwal R. C. 9В52
Agrawal S. P. 9В52
Aguinik A. 9П503
Ahmed Mustafa 9Ж182, 9Ж204
Ajiki T. 9Б411
Akaiwa H. 9Б311
Akamatsu M. 9Н200
Akanuma K. 9Ж100
Akar P. 9К17
Akita M. 9М81
Albach R. F. 9Н304
Alban F. P. 9М158
Albera D. 9Ж119
Alberola A. 9В43
Albon N. 9Б252
Albrecht H. 9И258
Albrecht O. 9Л193
Alderweireldt F. 9Ж312
Aldous D. L. 9Ж190
Aleixandre V. 9К142
Aleksandrowicz R. 9П48
Alexander E. R. 9Ж41
Alexandre B. 9Ж6
Algranati I. D. 9Е33
Alimarin I. P. 9Д78
Alix J. E. 9В76
Allais A. 9Л390
Allamagny P. 9В29
Allen E. J. 9И270
Allen M. J. 9Л363
Allen V. D. 9Н163
Allen W. E. 9Н94
Altenpohl D. 9Б476
Altshuller A. P. 9И336, 9М239
Alumkal A. 9Б15
Amamiya H. 9Ж100
Ambler C. M. 9М178
Ambrosius H. 9К102
Ambye E. L. 9Н433
Amedoro G. R. 9И355
Amicucci U. 9Н406
Ammerman G. R. 9Н8
Anantanarayanan S. 9П630
Anastasescu G. 9Л310
Andersen V. B. 9Н146
Anderson A. G. 9Ж80
Anderson A. W. 9П130
Anderson I. H. 9Р65
Anderson K. F. 9И225
Anderson R. B. 9М215
Anderson R. L. 9К13
Andersson A. 9П455
Ando T. 9Л3
Andreotti R. 9Н83
Andrews B. A. K. 9П576
Andrews D. R. 9И204
Andrews E. R. 9Ж212
Andrews L. J. 9Б446
Andrews R. S. 9М100
Anger V. 9Д182
Anghel P. 9К202
Annable W. G. 9М302
Antczák T. 9П322
Antonaccio L. D. 9Ж292
Aoki 9Ж220
Apel F. N. 9Л139
Apitzsch W. 9К382
Appell H. R. 9М290
Appelt K. 9Б579
Arakawa K. 9П573
Archambault Y. 9Б33
Archer A. W. 9Л297
Archer S. 9Ж134
Arcoleo A. 9Ж129
Ardern D. B. 9М267
Arieent J. 9Л81
Aries R. S. 9Л190
Arima T. 9Н265
Armor W. G. 9М216
Armstrong J. A. 9Л507
Armstrong R. L. 9Б84
Armstrong W. D. 9И121
Arndt C. 9Ж310
Arnold H. 9Л345
Arnold L. R. 9Н387
Aronsson B. 9Б146, 9Б147
Arret B. 9Н129
Arth G. E. 9Л418—9Л420
Arthur B. W. 9Л486
Arzens R. 9П222
Asami R. 9Ж300
Asami T. 9Д111
Asandei N. 9Р4
Aścik K. 9И337
Ashmore J. 9П68
Aslam M. 9П232
Asplund I. 9Б19
Asselbergs E. A. 9Н79
Atkinson G. H. 9К168
Atta R. E. 9Д169
Auer H. 9Л315
Auerhan J. 9К134
Augustine M. S. 9Л510
Aumüller W. 9Л331
Aunický Z. 9Л162
Austen F. 9П600
Austin J. H. 9Д167
Austin T. E. 9В26
Austin W. C. 9Л392
Awad W. I. 9Ж140
Awe W. 9Л415
Axelrod H. 9Л484, 9Л500
Axt G. 9И307
Ayers G. W. 9М334
Aylett B. J. 9В19
Aylward G. H. 9Д67
Azou P. 9Б365

B

Baba H. 9Н190
Babos B. 9Л37
Bach H. 9К164
Bach R. 9Г97
Bache H. J. 9К189
Bachelet M. P. 9К27
Bachman S. 9Н365
Back E. 9П476
Backer S. 9П363
Bacon G. E. 9Б135
Bacskai R. 9Б131
Bade E. 9М54
Badea F. G. 9Ж42
Bader A. R. 9П209
Bader R. G. 9И265
Bădescu R. 9Н375
Baer E. 9П77
Baffagni S. 9В37
Bagby M. O. 9Н391
Baglio J. A. 9Д84
Baiburt L. 9К310
Bailar J. C. 9В59, 9В69
Bailey F. E. 9Р47
Bailey P. S. 9Л161
Bain J. P. 9Н498
Baker B. E. 9Н142
Baker E. G. 9Г89
Baker H. 9Л436
Baker R. H. 9Ж90
Baker R. J. 9М237
Bąkowski K. 9М174
Balaceanu J. C. 9М277
Balajka B. 9И100
Balcerzak K. 9Л131
Baldwin H. W. 9Б539
Balint T. 9М241
Ball J. S. 9М149
Ballman R. L. 9П69
Ban I. 9Л268
Bán M. 9Б90
Ban Y. 9Ж290
Banchi G. 9Л313
Banerjee S. B. 9Б129
Bankoff S. G. 9И18
Bao Ci-Min 9П561
Baque P. 9И329
Baranauckas C. F. 9М361
Barber R. F. 9П480
Barbier G. 9И293
Barbieri G. 9Н227
Barbieri R. 9В25
Barcza L. 9Д133
Barford R. A. 9Н417
Barkan H. E. 9И148
Barker E. F. 9П489
Barkley R. A. 9Г119
Barkow A. G. 9Б15
Barner R. 9Ж13
Barnes A. M. 9Л470
Barnes G. H. 9Ж230
Barnes W. J. 9Д120
Barnett B. F. 9Ж108
Barquist R. F. 9Г111
Barret A. 9Н322
Barret J. J. 9П409
Barret J. P. 9Б580
Barron J. L. 9П415
Barry V. C. 9Л398
Barska C. 9Н164
Bartel E. T. 9Б591
Bartel T. 9Б590
Barthel C. 9Н298
Barthel W. 9Д180
Bartleson J. D. 9М310
Bartlett J. H. 9М331
Bartoníček R. 9М234
Bartoszek J. 9М85
Barua A. K. 9Б269
Baruffini A. 9Л284
Barusch M. R. 9М319, 9М320
Bashford V. G. 9П175
Basiński A. 9Б556
Basore C. A. 9М160
Bassiri T. 9Н490
Bastien P. 9Б365
Bates G. 9Л518
Battistella R. F. 9К26
Bauer D. 9М36
Bauer E. E. 9М327
Bauer F. H. 9В59
Bauer G. 9П75
Bauer H. 9И343
Baughman G. 9Б530
Baum E. H. 9И259
Baumgärtel E. 9Д186
Baumgärtel H. 9Ж259, 9Ж260
Baunack F. 9Н361
Baur K. 9И105
Bausch H. 9П417
Baxter P. 9К247
Bayer O. 9П181
Bayer Z. 9П534
Bayless R. T. 9Б420
Beach J. G. 9К214
Beach L. K. 9Л112
Beaman A. G. 9Ж172
Bean N. E. 9В23
Beauchamp E. K. 9К258
Beaumont J. H. 9К29
Becanne 9Л64
Bechtel H. 9К260
Bechyné S. 9К422
Beck M. 9В54
Beck W. H. 9Б567
Beckwith A. L. J. 9Ж27
Bednarczyk W. 9Н164
Bednarski S. 9Н360
Bedoukian P. 9Н479
Beduneau H. 9П51
Beer R. 9Б36
Behr A. 9Д138
Bejan C. 9П432
Beke G. 9Н111
Bělík E. 9Л437
Bell B. H. J. 9К55
Bell E. R. 9Л186
Bell G. M. 9Б641
Bella J. 9П558
Bellemans A. 9Р19
Bellet P. 9Л404
Bellinger K. P. 9И205
Bellinzona G. 9Б496
Bellucci G. 9Н108
Bělohlávek O. 9Д102
Bělorovský I. 9И98
Belšán L. 9Н223
Belton J. G. 9Л398
Benade A. H. 9Б18
Ben-Bassat A. H. I. 9В32
Benco A. 9Б317
Bencze W. L. 9Л363
Bender H. L. 9Л139, 9П200
Bendova O. 9П533
Béne G. 9Б236
Benecke P. 9Б451
Benerito R. R. 9П579
Benesovsky F. 9Б369
Beníšek L. 9П524
Benk E. 9Н57, 9Н58, 9Н92
Benkeser R. A. 9Б444
Bennett W. J. 9Д194
Benneville P. L. 9Л108
Benoit G. J. 9М354
Benolton L. 9Ж241
Benson R. E. 9П151
Bentov M. 9Ж254
Benzing E. 9Ж72
Berak J. M. 9В72
Beranová D. 9П156
Beranová H. 9К35
Berard A. 9Н1
Berčík J. 9Д21
Bereczky A. 9К221
Berg C. 9И15
Berg D. B. 9П42
Berg W. T. 9Б324
Bergen J. T. 9Р33, 9Р108
Berger A. 9Н71
Berger H. F. 9И297
Bergin J. J. 9Л115
Berglund W. K. 9П483
Bergmann E. D. 9Ж165, 9Ж240
Bergström G. 9Б114
Bernard M. L. J. 9Б462, 9И184
Bernatek E. 9Ж2
Berndorfer A. 9Н326
Berndt W. 9Д3
Bernett M. K. 9Р38
Bernhauer K. 9Л416
Berni R. J. 9П579
Berridge C. A. 9П312
Berry G. C. 9Б604
Berry R. 9Е44
Bertelsen E. 9Н132
Berti G. 9Б544
Bertossa G. 9Л62
Berty J. 9Л65
Best P. 9К43
Bethge P. O. 9Д184
Bethon H. E. 9И3
Betteridge W. 9И161

Bettinetti G. F. 9Б496
Beuk J. F. 9Н244
Beukenkamp J. 9В22
Bevington J. C. 9Р42
Bew D. G. 9Л143
Beyer A. 9В75
Beyer D. T. 9П440
Beyler R. E. 9Л422
Bhant A. N. 9Д110
Bhatia B. B. 9К230
Bhatia B. S. 9Н49
Bhatnagar R. K. 9П7
Bhattacharya A. K. 9Б630
Bhattacharyya S. C. 9Ж270
Bhavnagary H. M. 9Г113
Bhide B. V. 9Ж49
Bicek Д. 9П288
Bieber H. 9М150
Biedermann E. 9Б149
Biel J. H. 9Л367
Bien S. 9Ж79
Bienenstock A. 9К304
Bieß G. 9И74
Biffoli R. 9Л304
Bikales N. M. 9П606
Biletch H. 9П276
Billet R. 9И71
Billingham E. J. 9Б333
Billington C. 9Б214
Billmeyer F. W. 9А36
Binaghi M. 9Р57
Biniecki S. 9Л233
Birch A. J. 9Ж255
Birkofer L. 9Ж197
Birks J. B. 9Б65
Birks L. S. 9Д36
Birrell R. N. 9Ж29
Birtley W. B. 9Б124, 9Б125
Birum G. H. 9Л349, 9Л526
Bischof W. 9Г103
Bito T. 9Н405
Bittker D. A. 9М207
Bixler H. J. 9Е19
Blackburn S. 9П556
Blackley Д. C. 9П299
Blackwood J. Д. 9Б474
Bláha K. 9Ж299
Blănariu D. 9Г109
Blanc A. 9К25
Blanchet M. L. 9Д138
Blanchet R. 9Б618
Blank M. 9Б611
Blasinski H. 9И42
Blau N. F. 9Ж277
Blau S. 9Н486
Bleeker E. J. 9Б16
Blizzard J. R. 9К331
Block R. J. 9Н239
Blount W. P. 9Н189
Block S. 9К304
Bloem D. L. 9К392
Bloemen I. F. 9Н397
Blue E. M. 9К144
Bluschke H. 9М219
Boadway J. D. 9П508
Bobe J. 9П583
Boček O. 9П187
Bocioagă V. 9Н350
Bock A. 9К355
Böckmann A. 9Р101
Bodenstein L. B. 9М39
Bodnar M. J. 9П94
Boedt A. F. 9М140
Boef G. D. 9D100
Boelen O. 9Л60
Boer J. H. 9Б620
Boer T. J. 9Ж17
Bogdan E. 9D113
Bogdanski C. 9Н55
Boge H. 9П193
Bogs U. 9Л307
Bohlmann F. 9Ж309—9Ж311
Böhm M. 9Н140
Böhm O. 9Н354
Bokadia M. M. 9Ж139
Bolton S. 9Л264
Bomberger H. B. 9И178
Bombled J. P. 9К366
Bonincontro M. 9Ж119
Bonnet J. 9Н210
Bonnington S. T. 9И32
Boon P. F. G. 9Л320
Boone C. J. 9Р3
Boos W. 9К130
Borbándy J. 9Н162
Borham M. A. 9М146
Born H. J. 9Б434
Bornkessel K. 9Б325
Bornowski H. 9Ж309, 9Ж310
Bose S. M. 9П613
Boswell T. L. 9М350
Bota I. 9П317
Bothner-By A. A. 9Б452
Bottio L. F. 9И240
Botvinic V. 9Н350
Bouillant M. L. 9Ж138
Bourgois P. 9И216
Bourne G. J. 9М338
Bourns A. N. 9Б450
Bourreau M. 9Н32
Bouvard A. 9П357
Bovey F. A. 9Р2
Bovey L. 9Б36
Bowers V. A. 9Б171
Bowles J. S. 9Б254
Bowman L. W. 9П270
Boy R. E. 9П72
Boyd N. R. 9Л486
Boyer A. F. 9М92
Boyer J. H. 9Ж192
Boyes G. W. 9Д64
Boymond P. 9Л279
Božić B. I. 9Б376
Brackmann R. T. 9Б38
Bradbury F. R. 9Л181
Bradsher C. K. 9Ж160
Bragdon R. W. 9К76
Brand J. C. 9Н289
Brandenburg W. 9П90
Brandenstein M. 9Д122
Brandmüller J. 9Б75
Brandstätter-Kuhnert M. 9Л324
Bransby-Williams W. R. 9Л507
Braun E. 9Н247
Braun G. 9П181
Braun W. 9Л224
Bräuniger H. 9Ж194
Brauns F. E. 9М3
Brauns O. 9П476
Bratzler K. 9Л132
Bray B. G. 9П13
Brčič B. S. 9В27
Brdička R. 9А14
Brazeale M. A. 9Б58
Bredereck H. 9Ж70, 9Ж112, 9Ж167, 9Ж168
Breed L. W. 9Ж215
Breger I. A. 9Г90
Brekke J. E. 9Н109
Breslin A. J. 9И321
Brethour J. R. 9Л497
Bridge N. K. 9Б512
Bridge N. K. 9П547
Brieskorn C. H. 9Н61
Brinker K. C. 9К101
Brissaud L. 9П509
Brixner L. H. 9Б222
Bro M. I. 9П130
Broadbent L. 9Л493
Broadhurst V. A. 9И334
Brockus C. G. 9К251
Brode W. R. 9А16
Broderick E. J. 9К342
Broeg C. B. 9Н35
Brokaw R. S. 9М207
Brolley J. E. 9Б24
Bronstert K. 9П136
Brooker L. G. S. 9Л562
Brossi A. 9Л394
Broughton G. 9М327
Brouwer C. J. M. 9П45
Brower K. R. 9Б442
Brown A. W. A. 9Л472
Brown B. R. 9Ж139
Brown C. A. 9Б246
Brown C. W. 9Ж189
Brown D. H. 9Б47
Brown G. B. 9Ж174
Brown H. C. 9Ж211
Brown H. C. 9Р68
Brown J. W. 9Л534
Brown R. D. 9Б46
Brown R. K. 9Ж126
Brüche B. 9Б250
Brückner R. 9Б607, 9Б608
Brudzynski A. 9Н301
Brugger F. 9П629
Brunello G. 9П523
Bruni G. 9Н475
Brunisholz G. 9Д81
Bruno M. 9В25
Brunt K. A. 9Н464
Bruss D. B. 9Е32
Bruszak A. E. 9Б459
Bryntse R. 9В11
Bublitz D. E. 9Ж248
Buchanan C. H. 9П67
Büchner K. 9Л60
Buckle E. R. 9Б414
Buckles R. E. 9Ж3 9Ж157
Buckley R. 9Н175
Bucksteeg W. 9И262
Budăi M. 9Л238
Budka H. G. 9Л443
Budnikow P. P. 9К220
Budziarek R. 9Л180
Buffagni S. 9В37
Buijtenen J. P. 9Л519
Bukač Z. 9Л543
Bukala M. 9Л18
Bulot J. 9Н384
Bunting E. N. 9К249
Burchfield H. P. 9Р103
Burczyk B. 9Л18
Burden G. S. 9Л499
Bürger A. 9К107
Burger K. 9Л235
Burgers W. G. 9Б212
Burgess J. S. 9Б293
Buriánek J. 9Н351
Burks R. E. 9Н225
Burnett G. M. 9Р65
Burns G. 9Б508
Burns J. H. 9Б322
Burns R. H. 9И291
Burns R. P. 9Б347
Burri C. 9Г43
Burrus H. O. 9Л87
Burstall M. L. 9Ж297
Burt P. E. 9Л493
Burton W. M. 9Б313
Burton W. P. 9К155, 9К156
Buser K. 9Л146
Butler G. L. 9П344
Buu-Hoi N. P. 9Ж98
Było Z. 9М40
Bywater S. 9Р82

C

Cabbell T. R. 9Д55
Cabib E. 9Е33
Cable J. W. 9Б240
Cadwell L. E. 9П271
Cahill J. A. 9Б271
Cahill J. J. 9Н460
Cahnmann H. J. 9Ж302
Cain C. 9И189
Calderazzo F. 9В43
Caldwell A. M. U. 9Л66
Caldwell J. R. 9П374, 9П375
Califano S. 9Б74, 9Б77
Calkins C. R. 9П47
Callahan J. L. 9Б246
Callear A. B. 9Б509
Callen H. B. 9Б416
Căluşaru A. 9К202
Cameron A. 9М250
Cameron A. E. 9К359
Campbell D. H. 9М361
Campbell J. G. 9П448
Campbell K. S. 9П539
Campbell T. W. 9П182
Campbell W. M. 9А21
Campobasso J. J. 9И276
Canfield W. B. 9П607
Cannon P. 9Б615
Cano R. 9Б121
Cantarel R. 9Ж113
Cantrell T. L. 9М315, 9М318
Capková J. 9Л440
Carberry J. J. 9И22, 9И64, 9Л22
Cardew C. V. 9Н430
Carlson E. C. 9Л473
Carlson G. J. 9Л63
Carlson W. A. 9Н120
Carpino L. A. 9Ж61, 9Л160
Carrá S. 9Б44
Carrick W. L. 9Р54
Carson A. W. 9Б337
Carstens R. A. 9П13
Cartlidge J. 9Ж34
Casadevall A. 9Ж203
Casadevall E. 9Ж203
Casdorph N. D. 9И223
Casey J. P. 9П497
Casoli U. 9Н83
Cassady D. R. 9Ж107
Casselman T. N. 9Б238
Cassimatis D. 9Б102
Castagne M. R. 9П422
Castells J. 9Ж278, 9Ж279
Castle R. N. 9Ж190
Cates D. M. 9П538
Catino A. 9П633
Catlette W. H. 9Ж191
Cattabiani E. 9Н110
Cauquil G. 9Ж203
Cave C. S. 9Н268
Cazacu C. 9И28
Čefelin P. 9Р28
Ceglédi B. 9К52
Čekan Z. 9Л411
Celerýn J. 9Н215
Celler W. 9Л131
Čermác J. 9Л103
Černá V. 9Л96
Ceresa R. J. 9Р70
Cerfontain H. 9Ж11
Cerutti G. 9Н217
Červinka O. 9Ж151
Cesca S. 9Ж228
Chadenson M. 9Ж138
Chaiken R. F. 9Б466
Chaikin S. W. 9Е37, 9Е53
Chakkal B. S. 9Б538
Chakravarty P. 9М71
Chalkley L. 9Л563
Challenger S. 9П90
Chamberlain A. 9П243
Chandross E. A. 9Ж264
Chandy S. 9В39
Chang Chen-Ping 9Б594
Chang Pei-huan 9Д121
Chao K. C. 9Б351
Chapin E. C. 9П282
Chapman C. L. J. 9Л527
Char T. L. R. 9И234
Charnas L. I. 9Л556
Chasar A. G. 9Р54
Chatt 9В46, 9В64
Chatterjea J. N. 9Ж161
Chatterjce A. 9Ж288
Chatterjee H. 9П514
Chatterjee N. N. 9М71
Chatterji A. K. 9К411
Chazal L. E. M. 9К9
Cheng K. L. 9Д95
Chenicek J. A. 9Н335
Cherubin L. J. 9И320
Chessick J. J. 9М235
Chevalier E. C. 9Д175
Cheylan E. 9К27
Chialda I. 9Л301
Chiampo P. 9И188
Chiang R. 9Р8
Chichester C. O. 9Н81, 9Н96
Chih Chen-ming 9П398
Chilinger G. V. 9Г73
Chinn L. J. 9Л427
Chmelíř M. 9Р28
Chodkiewicz W. 9Ж130
Chopin J. 9Ж138
Choudhuri S. N. 9Ж268

Choudhury R. B. R. 9Н387
Chrien R. E. 9Б18
Christenson R. M. 9П277, 9П279
Christian S. D. 9Б352
Christoph N. 9М11
Chrząszcz J. 9И281
Chundela B. 9Е56
Churchill S. W. 9И50
Chu Shin-Hsi 9Ж170
Ciborowski J. 9К46
Cifka J. 9Б290
Cioni F. P. C. 9Ж53
Circle S. J. 9П504
Clampett H. A. 9И178
Clapp D. B. 9Л198
Clar E. 9Ж5
Clark D. S. 9Н282
Clark F. S. 9Б444
Clark H. C. 9Ж225
Clark J. D. 9М325
Clark L. J. 9М198
Clark L. W. 9Ж20
Clark R. M. 9Л576
Clarke R. L. 9Л393
Claudy H. N. 9Е43
Claxton A. W. 9П463
Clayton D. W. 9П421
Cleaver D. 9Б523
Clevenger K. D. 9К128
Clew J. R. 9П37
Close R. A. 9Д69
Closson R. D. 9Л149
Clusius K. 9Б346
Cobb C. E. 9М307
Cobb C. M. 9К94
Cocco G. 9Г74
Cichran E. L. 9Б171
Cockcroft R. 9М26
Coffey D. H. 9П273
Coffey S. 9Л180
Coffield T. H. 9Л116
Coffin A. 9Н142
Coffman D. D. 9Ж244
Cohen A. J. 9Г2
Cohen B. L. 9Б10
Cohen E. M. 9Л317
Cohen H. 9Л452
Cohen I. R. 9М239, 9И336
Cojereanu D. 9И65
Cola M. 9Б115
Cole G. H. T. 9П645
Cole J. W. 9Н175
Cole P. J. 9Б160
Cole W. H. 9И352
Coleby B. 9Н172
Coley J. B. 9К158
Collier H. O. J. 9Л392
Collins B. M. 9Ж110
Collins C. H. 9Ж238
Collins M. C. 9П415
Collinson E. 9Б525
Colton F. B. 9Л434
Comeforo J. E. 9К295
Compton R. R. 9Г59
Conalty M. L. 9Л398
Condorelli E. 9П20, 9П21
Connolly J. W. 9Б128
Connor H. 9Б503
Conrad L. I. 9Н483
Conradi J. J. 9Ж95
Conradin F. 9Л62
Constantinescu O. 9П432
Conte L. B. 9Л139
Cook A. M. 9Л286
Cook M. K. 9Н487
Cooke E. G. 9М324
Coons J. D. 9И350
Cooper L. H. N. 9Г112
Cooper W. J. 9Б331
Coover H. W. 9Л86, 9П55, 9П56
Copeland L. E. 9Б338
Copenhagen W. J. 9И157
Copius-Peereboom J. W. 9Д195
Copley M. J. 9Н234
Coppock J. B. M. 9Н189
Cornford S. J. 9Н189
Cornubert R. 9Ж6
Cornwall J. B. 9Е38
Corradi B. 9И284
Corradini G. 9К364
Corwin N. 9Г124
Cosani A. 9И282
Cossee P. 9Р50
Costa E. W. B. 9Л516
Costian D. 9П93
Cotta Ramusino F. 9Н107
Cotton F. A. 9В61, 9В71, 9Б119
Courtel 9М263, 9М304, 9М356
Cousins E. R. 9Н415
Covell S. 9П296
Coverdale A. K. 9Б418
Covan C. B. 9Л491
Cowan J. C. 9Л29, 9Л120
Cox J. R. 9Ж121
Cox R. 9П609
Craig A. B. 9П381
Craig B. M. 9Н390
Craig R. G. 9П604
Craig W. L. 9П501
Craig W. W. 9М329
Craiu V. 9К202
Cramer R. H. 9К154
Crane F. E. 9Д129
Cranor W. H. 9П538
Crauford B. 9Б77
Crean L. E. 9К8
Crigor J. 9М324
Critchley S. W. 9М351
Crook K. A. W. 9Г19
Cross F. B. 9П399
Crouse W. R. 9И350
Crowe B. F. 9Ж60
Crowe P. F. 9Н176
Crowe R. W. 9Б52
Crudeli M. 9Б581
Cruise A. J. 9И368
Cruz N. 9Н73
Csaki A. 9Б236
Csepreghy G. 9Л400
Csiszár B. 9В54
Csonka L. 9К290
Cubicciotti D. 9Б349
Cull N. L. 9П137
Culp R. 9И286
Cultrera R. 9Н98
Cummings W. G. 9И369
Cunningham R. E. 9Ж22
Curievici I. 9И13
Curl A. 9Н54
Čuta F. 9В62
Cuttitta F. 9Г15
Cyba H. A. 9М339, 9П153
Cyranowicz K. 9К241
Cyvin S. J. 9Б78
Cywinski J. W. 9П47
Czaja A. T. 9Н214
Czapski G. 9Б520
Czarnecki K. 9Д188

D

Dabrowska D. 9Н367
Dabrowski C. 9Н367
Dahle J. 9П147
Dahlgren S. E. 9Д37
Dainton F. S. 9Б525, 9Р43
Dale A. 9А42
Dale A. J. 9К236
D'Alelio G. F. 9Ж133, 9Р60
Dalgarno A. 9Б30
Dalin D. 9М135
Dam B. 9Н123
Danguillaume M. C. 9П587
Daniels N. W. R. 9Н422
Dann J. R. 9П126
Dannley R. L. 9Р44
Danzig M. J. 9Л120
Darras R. 9И329
Darrow D. I. 9Л482
Das B. 9Ж288
Das B. M. 9П613
Dasent W. E. 9Б91
Da Settimo A. 9Б544
Das Gupta N. N. 9М71
Dastur N. N. 9Н155
Datta S. K. 9Д91
Daum G. 9Ж197
Daves G. D. 9Ж172
David M. P. 9Ж230
Dávid S. 9К52
Davídek J. 9Н97
Davidson G. C. 9П372
Davidson N. R. 9К39
Davies G. S. 9М211
Davies R. E. 9П161
Davis D. S. 9И10
Davis E. G. 9П18
Davis H. 9М330
Davis J. G. 9Л282
Davis J. W. 9Л491
Davis L. G. 9П416
Davis S. P. 9Б34
Davison A. D. 9Н321
Davison R. M. 9Е38
Dawes J. W. 9В33
Day F. T. 9Н228
Dazzi J. 9П208
Deadmore D. L. 9Б387
Deák T. 9Н76
Deakin S. T. 9П194
Dean J. A. 9Д45
Debray L. 9В73
De Dani A. 9П119
Deevey E. S. 9Г130
DeFeo R. J. 9Ж45
DeFord D. D. 9В8
De Francesco F. 9Н420
De Furia H. 9Н469
Dega R. L. 9И93
De Giuli G. 9Н27
Degnen W. J. 9М275
De Groote M. 9Л195
Delaloye J. A. 9К125
De La Mare H. E. 9Ж30
Delano D. J. 9П562
Delarue G. 9Б389
Delindati G. 9Н98
Demmig W. 9П452
Dempsey J. F. 9Л54
Denis A. 9И187
Denss R. 9Л373, 9Л374
Deobald H. J. 9Н23
Deodhar G. B. 9Б37
DePuy C. H. 9Ж21
Derkowski A. 9Н297
DeRuiter H. 9И289
Derwish G. A. W. 9Б88
De Santis P. 9Б163
Desbrandes R. 9И209
Deschreider A. R. 9Н5
Descoubes J. P. 9Б33
Deshmukh G. S. 9Д97
Desrosier N. W. 9Н8
De Stevens G. 9Л560
Detrekóy E. 9Н257
Deuel H. 9Г97
Devaux G. 9Л294
Devins J. C. 9Б52
Devlin E. F. 9Р55
Devlin J. J. 9Н456
Devlin J. P. 9Б74
Dévoré G. 9А43
Dewling W. L. E. 9Л92
Dey A. K. 9Б67
Dey S. K. 9П7
Dhar M. L. 9Ж296
Dhariyal K. D. 9К411
Dhout J. H. 9Е2
Diaconescu E. 9М4
Dibbern H. W. 9Л269
Dich C. 9Ж65
Dickison W. L. 9Н134
Didchenko R. 9В76
Diedering P. 9Н300
Dieni I. 9Г39
Dietrich G. 9Л254
Dietz F. 9И262
Dietzsch K. 9Ж44
Dimitriev M. 9П453
Dimroth K. 9Ж135
Dinescu G. 9Л32
Dioly R. 9П179
Distelmaier A. 9Л457
Dmochowski A. 9Д131
Dobáš J. 9Б64
Dobiášová M. 9Д173
Dobrowolski J. 9К5
Dobrzycki J. 9Н359
Dobson J. V. 9Б567
Dodge J. W. 9Н171
Dodson M. H. 9Б473
Dodson R. M. 9Л375
Doering W. von E. 9Б332
Dokládal F. 9П567
Dolch W. L. 9П261
Dole K. K. 9П233
Dolejšek Z. 9Л7
Domagk G. 9Л348
Domanský R. 9Б445
Donth A. 9Н30
Doretti M. 9Н394
Dorfman E. 9Е51
Dorrestein R. 9И264
Dorset B. C. M. 9П575
Dosch H. G. 9Б25
Doskočil J. 9Л437
Dos Santos Ilha J. 9Н369
Dostal E. J. 9П420
Dote T. 9П516
Dow R. 9П125
Dowling B. B. 9Л340
Doyle F. P. 9Ж148
Doyle G. M. 9П323
Drago R. S. 9Б92
Drášil V. 9Е34
Drásky J. 9К51
Drautz E. G. 9И361
Dravnieks A. 9И242
Drawert F. 9Б629
Drescher K. 9М220
Dresdner R. D. 9Ж242
Drews B. 9Н260
Drexler S. 9И314
Dreyer H. 9Б467
Driessche S. 9Н5
Drinkard W. C. 9В59
Drury J. S. 9Б304
Drysdale J. J. 9Л105
Dubach P. 9Г97
Dubois P. 9П91
Dubský H. E. 9Е4
Duchemin 9Л265
Duc-Maugé C. 9Б383
Duinea N. D. 9М38
Duir J. H. 9М278
Dukes J. A. 9К3
Dukeshire R. E. 9Н465
Dulinski W. 9И344
Dumazert C. 9Л28
Dumitrescu C. 9М168
Dunlop D. D. 9М276
Dunn J. A. 9Л492
Dunning H. N. 9М150
Dunning W. J. 9Б252
Dunstan G. H. 9И299
Dupaigne P. 9Н90
Durden J. A. 9Ж191
Durdík F. 9Н351
Durie R. A. 9Б105
Durio E. 9П633
Durović S. 9Б156
Dušek B. 9Н165
Dutcher J. D. 9Л447
Duvivier M. 9М60
Duxon T. R. 9Н333
Dvořák J. 9И314
Dvořák J. 9Л81, 9П149
Dvořák M. 9Л103
Dybalski J. N. 9Н461
Dyck A. W. J. 9П477
Dyett E. J. 9Н144

E

Earle F. R. 9Н391
Earp F. K. 9И225
Eastes J. W. 9П608
Eastin J. L. 9Л499
Eastman D. P. 9Б35, 9Б124, 9Б125
Eastman R. H. 9Ж26
Easton A. J. 9Л288
Eberson L. 9Б130
Echard J. 9П295
Eckert O. 9К298
Eckert W. 9Л225
Eckhardt H. 9М224
Eckhoff P. 9К264
Edmister W. C. 9Б5
Edward J. T. 9Ж280
Edwards G. E. 9К2
Edwards R. L. 9Ж1
Edwards W. F. 9Б9

Effenberger F. 9Ж70, 9Ж168
Eggers J. H. 9Д184
Eggitt P. W. R. 9Н189
Egru L. 9Л65
Ehlers G. F. L. 9Р88
Ehmann W. D. 9Г4
Ehrhrdt H. 9Б53
Eichorn A. 9Л553
Eimers E. 9Л175
Einspahr D. W. 9Л519
Eirich G. 9К414
Eirich W. 9К414
Eisenthal R. 9Ж245
Ekiert F. 9Г68
Elbanowski M. 9Б579
Elbe G. 9К349
Elderfield R. C. 9Ж200
Eley D. D. 9Б504
ElGarhy M. 9Д106
Elias H. G. 9Р16
Elias L. 9Б429
El-Inany G. A. 9Б626
Elliott S. B. 9Л556
Ellis A. J 9Г28
Ellis I. A. 9В19
Ellis N. K. 9Н70
Ellis R. F. 9Н226
Ellzey S. E. 9Ж192
El-Neweihy M. F. 9Ж140
Eloranta J. 9Б440
Elschner B. 9Ж4
Elsermann E. 9П436
Emge L. E. 9П14
Emmett P. H. 9Б505
Emr A. 9Л185
Enders E. 9Л362
Endres H. A. 9П329
Endrödi J. 9Н370
Endtinger F. 9Б346
Enezian J. 9Л390
Engel F. C. 9И34
Engelder T. C. 9К159
Engelhardt J. 9М172
Engelke C. E. 9Б314
Englman R. 9Б198
Enk E. 9К165
Enkvist T. 9П442
Entreß K. 9К245
Enyedy R. E. 9К176
Epelboin I. 9Б580
Epstejn J. 9Д164
Epstein J. A. 9П515
Erbar J. H. 9М164
Ercoli R. 9В43
Erdmann-Jesnitzer F. 9И168
Ergun S. 9Б143
Erhardt A. 9Л345
Erickson H. 9К157
Erickson R. E. 9Ж3
Ericson B. 9М8
Erieser E. P. 9П580
Eriksson B. J. 9К15
Erlbach H. 9Н497
Erlenmeyer H. 9Л376, 9Л382
Ertel D. 9Б542
Esayian M. 9Р44
Eschnauer H. 9Н316
Escue R. B. 9Б275
Esih V. 9М185
Esmay D. L. 9Л99, 9М289
Espagno L. 9Б365
Essenhigh R. H. 9И364
Estada Girouta M. 9Н65, 9Н173, 9Н181
Estulin I. V. 9Б3
Ettinger O. 9И239
Ettre L. S. 9Е43
Euranto E. 9Б432
Evans B. A. 9Е4
Evans J. M. 9Р104
Evans V. 9И211
Everson H. E. 9К73
Exner H. J. 9Л217
Exner O. 9Б117

F

Fagnoni Y. 9Ж6
Fahim R. B. 9Б626
Fairbrother F. 9В38
Fairchild H. E. 9Л525
Fairhall A. W. 9Б13
Falconer R. 9П230
Falk F. 9Д161
Falter K. A. 9П456
Fan H. Y. 9Б197
Farády L. 9Л37
Faraggi M. 9Б526
Farber L. 9Н195
Faris R. B. 9М310
Farkas L. 9Ж317
Farnham A. G. 9П200
Farrow G. 9Р22
Fatuzzo E. 9Б221
Faust C. L. 9И199
Favini G. 9Б44
Favre J. 9К19
Faysse J. 9Л213
Fear J. V. D. 9М299
Feazel C. E. 9Н225
Feenan J. J. 9М215
Fehér M. 9Д166
Feichtinger H. 9Л94, 9Л128
Fejes P. 9М172
Fekete K. 9П627
Felde U. 9Л6
Feldman D. 9М4, 9М28, 9Р4
Felgenhauer R. 9Б629
Fell G. 9Н307
Fellegi J. 9П426
Felmingham J. D. 9Н295
Feltham R. D. 9В60
Fenech G. 9Л271
Fénske M. R. 9М282
Fényes T. 9Б14
Ferguson E. E. 9Б93
Ferguson H. 9Л509
Ferguson L. H. 9П560
Ferguson W. C. 9М247
Ferguson W. E. 9Н79
Fernández M. A. 9Р61
Fernandez T. 9К142
Fernelius W. C. 9В66
Ferrari A. 9Д157
Ferrel R. E. 9Н234
Ferris A. F. 9Ж69
Feuge R. O. 9Н415
Fidelis I. 9Д53
Field L. 9Ж121
Fields E. K. 9Ж235
Fields M. L. 9Н8
Fifield C. C. 9Н21
Filčáková E. 9К422
Filler R. 9Л42
Fine B. 9Б457
Finşetone A. B. 9Р60
Finsberg A. 9Н458
Firşirotu Z. 9Л285
Fischer A. 9Б543
Fischer A. K. 9В44
Fischer C. 9М50
Fischer E. 9Н461
Fischer G. 9И323
Fischer J. J. 9И40
Fischer K. 9Б156
Fischer R. 9Л315
Fisher E. E. 9М329
Fisher F. 9П300
Fisher P. 9Б197
Fishlock D. J. 9К183, 9П247
Fisk P. M. 9П225
Fite W. L. 9Б38
Fitting K. O. 9Н105
Flammersfeld A. 9Б5
Flanagan T. B. 9Б337
Flaschka H. A. 9Д33
Flautt T. J. 9Ж210
Flavian N. 9И184
Flek J. 9Д179
Flemming C. D. 9М237
Flesch W. 9К167
Fletcher G. A. 9Ж278, 9Ж279
Fletcher M. H. 9Д6, 9Д7
Fletcher W. H. 9Б86
Flint O. 9К30
Flinter B. H. 9Г18
Flitcroft N. 9В38
Flodin R. G. 9П190
Flodmark S. 9Б168
Florescu N. 9И65
Flotow H. E. 9Б321
Flynn J. P. 9К31
Flynn K. F. 9Б288
Foit B. 9Л250
Folkins H. O. 9М281
Follenius M. 9Б242
Foner S. N. 9Б171
Fontana B. J. 9М319
Ford H. 9Б510
Ford R. A. 9Б199
Ford T. F. 9Б640
Foresti B. 9Н386
Forestier H. 9В30
Forkman B. 9Б17
Forman H. B. 9К41
Formanek R. J. 9П341
Forrester J. S. 9Д168
Forry D. R. 9П111
Forsblad I. 9Ж12
Forsén S. 9Б130
Förster W. 9П269
Fotis P. 9М289
Foulon A. 9И173, 9П97, 9П325
Fournon C. 9Б43
Fox H. M. 9П274
Fox J. W. 9Б264
Foye W. O. 9В65
Franc J. 9Д181, 9Л155
France H. G. 9Р47
Francis F. G. 9Л220, 9П506
Francis H. J. 9Е1
Francis R. 9В71
Francois R. 9Н437
Frank H. 9Л6
Franke W. 9М336, 9П131
Franklin J. G. 9Н144
Franz H. 9К225
Fraser R. T. M. 9Б51
Frawley R. J. 9П100
Fray G. I. 9Ж57
Frazza E. J. 9Л113
Freedman A. J. 9И242
Freedman L. 9Л370, 9Л408
Freeman H. 9П508
Frei E. H. 9В17
Frellick J. P. 9М297
Frenz R. 9П89
Freund M. 9Л65, 9М184
Frevert J. W. 9П39
Frey J. M. 9Л167
Freyermuth H. B. 9П603
Frick J. G. 9П576
Fried J. 9Л432
Friederich H. 9Л77
Friedman H. A. 9К222
Friedman H. L. 9К224
Friedman I. 9Г3
Friedmann C. 9Д106
Friedrich G. 9Г64, 9Г65
Friedrich K. 9Ж137
Friedrich W. 9Л416
Frielingsdorf H. 9П9
Frisch A. 9П3
Fritzsche E. 9П391
Fromandi G. 9П315
Frommelt H. 9П377
Fruchter J. 9Л310
Frye A. H. 9Р89
Fuchs O. 9П183
Fuchs W. 9Л170
Fuchsman C. H. 9К136, 9Л556
Fühler W. 9П263
Fujii H. 9Р64
Fujinaga T. 9Б302
Fujita M. 9Л292
Fukami J. 9Л478
Fukudome M. 9Б487
Fukui K. 9Б424
Funakubo E. 9М126
Funasaka W. 9Л3
Funk J. E. 9Б628
Fuoss R. M. 9Б563
Furby E. 9Б385
Furdík M. 9Л465
Füredi L. 9М183
Furita S. 9П614
Furukawa J. 9Р52, 9Р64
Furukawa K. 9Б343
Futera F. 9И314
Futrell J. H. 9Б524

G

Gabe I. 9Г109
Gabriel O. 9П4
Gadd G. O. 9П411
Gado K. 9Н370
Gadre G. T. 9Г113
Gaeke G. C. 9Д8
Gaglione P. 9Б317
Gahan J. B. 9Л494
Gajac 9Л64
Galinos A. G. 9В28
Gallagher C. J. 9Б9
Gambrell F. L. 9Л511
Ganderton D. 9Л280
Gandhi S. B. 9Л309
Gandino C. 9Г125
Gangberg A. 9П260
Gangneux R. 9Л223
Gansau G. 9Л442, 9Л443
Gänsheimer J. 9М236
Gánti T. 9Н257
Gardner R. C. 9П481
Garnett J. L. 9Д67
Garofano T. 9Ж129
Garoglio P. G. 9Н392
Garras da Silva Pinto A. J. 9Б426
Garrigue H 9Г108
Garthe E. 9Л194
Gartoni G. P. 9Н473
Garvey B. S. 9П294
Garvin H. L. 9Б11
Gary W. Y. 9Н498
Garzón R. L. 9Д137
Gaspar y Arnal T. 9Д39
Gass S. B. 9М39
Gassner G. 9Л535
Gassner H. 9П564
Gates J. W. 9П126
Gault Y. 9Ж15
Gäumann E. 9Л448
Gaunt W. E. 9Л458
Gauss W. 9Л348
Gauvin W. H. 9И63
Gavelin G. 9П482
Gaylord N. G. 9П280
Gaynor J. 9П240
Gazzetti G. 9К66
Geen H C. 9П284
Geiger B. 9Ж167
Geil P. H. 9А36
Gejrot C. J. 9М135
Gelegonya G. 9Л400
Gell P. A. M. 9К340
Geller S. 9Б107
General Foods Corp. 9Н252
Genge J. A. R. 9В10
Gentilini L. 9Н315
Geoffrey F. 9Л444
Georgoussis O. 9Л513
Geret H. 9П251
Gerlach K. 9В48
Gerson R. 9Б226
Gerstner F. 9Л70
Getoff N. 9Б522
Geuting M. 9Н61
Gewanter H. L. 9Р68
Ghosh C. 9М211
Ghosh S. K. 9Б277
Giannini U. 9Ж228
Giardini-Guidoni A. 9Б518
Giauque W. F. 9Б327
Gibbins S. G. 9В7
Gibbs P. 9К257
Gibbs P. F. 9Н292
Giber J. 9Ж32
Giddings J. C. 9Б265, 9Д15
Giesen J. 9Л62
Giesen M. 9П253
Giglio E. 9В163
Gil-Av E. 9Л41
Gilbert L. F. 9М312
Gilkey R. 9П374, 9П375
Gill J. M. 9И295
Gillet A. 9М101

Gilman H. 9Ж216, 9Ж220, 9Ж223
Gilmer R. M. 9Л511
Gilmore F. E. 9М298
Gilson W. 9М334
Gindler J. E. 9Б288
Ginsburg L. 9Н62
Giolitti G. 9Н185
Giordano A. 9К81
Giovanni H. 9М138
Girard M. L. J. 9Л82
Girardot P. R. 9К42
Gischlard J. B. 9И353
Giudicelli R. 9Ж205, 9Л265
Giuffrida A. 9Н386
Giurgiu D. 9Д113
Gjullin C. M. 9Л481
Gladden G. M. 9Л152
Gladis G. P. 9И194
Gladys C. L. 9Ж121
Glaser F. 9Л170
Glasser F. P. 9Б377
Glauberman H. 9И321
Glauser A. 9Г24
Gleim W. K. T. 9Л140, 9Н335
Glietenberg E. 9Л209
Glinka C. 9М300
Głowacki J. 9И300
Glueckauf E. 9К40
Gnauer H. 9Н41
Godard S. 9Б648
Godfrey L. E. A. 9Ж176
Goeb A. 9П229
Goebel H. 9Л209
Goeser P. A. 9Н244
Goetz A. 9Г107
Goitan F. 9И65
Gold W. 9Л447
Goldberg E. D. 9Г102
Goldschmidt A. 9М332
Goldsmith W. F. 9Л230
Goldstein H. 9И213
Golgoțiu T. 9К148
Gomond H. 9Н24
Gompper R. 9Ж70, 9Ж112, 9Ж167
Gonçalves M. I. 9И303
Gondhalekar R. S. 9Л240
Goodgame D. M. L. 9В61
Goodkin J. 9Б560
Goodman H. F. 9Н231
Goodman J. 9Д124
Goodman L. 9Б66
Góra J. 9Н472
Gordon J. 9Л69
Görgényi F. 9Н258
Görlich E. 9Д10
Görlich Z. 9Д10
Gorman J. M. 9Н256
Gorsmann U. 9Ж112
Górzyńska J. 9Н302
Goslin J. P. 9П469
Gösswald R. 9Л344
Goto R. 9Л21
Goto R. 9Н442
Gottfried J. 9Б361
Gottlieb G. E. 9Б218
Gottschalk J. 9К404
Goudmand P. 9В161
Gould F. E. 9Ж69
Goulet M. 9М1
Govindachari T. R. 9Ж267
Grabowski Z. R. 9Б590, 9Б591
Gracza R. 9Н26
Graf G. C. 9Н157
Grafmüller F. 9Р81
Graham C. R. 9Л1
Graliński M. 9П368
Granet I. 9В1
Granett P. 9Л506
Grant D. H. 9Р82
Grantham R. L. 9Л153
Granzer F. 9Б166
Gray F. J. 9Н33
Gray H. E. 9Л505
Gray J. 9Б288
Gray P. P. 9Н334
Grazioli D. 9П354
Greco A. 9Ж146
Green B. K. 9Л572
Green M. L. H. 9Р63
Greenaway R. W. 9П343
Greenaway W. T. 9Н21
Greenberg S. A. 9Б338
Greenblau N. 9Н45
Greene C. H. 9К324
Greenfield C. 9Н453
Greenlee S. O. 9П159
Greenwood R. 9М204
Gregor M. 9М296
Gremler E. R. 9П425
Griffiths V. S. 9Б88
Grimes W. R. 9Б561
Grimison A. 9Ж10
Grimley R. T. 9Б347
Grimmer J. 9П236
Griot R. 9Л336
Grison E. 9П509
Grocze-Oetringhaus H. 9М366
Groenewege M. P. 9Б112
Groenewegen H. 9Л290
Groetzinger W. H. 9М203
Groh G. 9Л557
Grohn H. 9Ж221
Groothuis H. 9И66
Groß G. 9Л416
Gross G. A. 9И104
Grosskinsky O. 9К58, 9М142
Grossmann S. W. 9Л92
Grotthuz F. 9Н360
Grover P. K. 9Ж314
Gruber A. H. 9П212, 9П606
Grubner O. 9Л7
Gruen D. M. 9Б196
Gruhn K. 9П180
Grüll H. 9П164
Grumbling J. S. 9И304
Grumdmann C. J. 9Л84
Grund M. V. 9Н116
Gründemann E. 9Ж144
Grundmann C. J. 9П373
Grunelius S. 9Б132
Grunwald E. 9Б530
Grüssner A. 9Л402
Grylicki M. 9К259
Grzeskowiak U. 9Б101
Gubitz F. W. 9Л393
Guczalski R. 9В72
Guenebaut H. 9Б461
Guenzet J. 9Ж113
Guérin H. 9Б383
Guess W. L. 9Л274
Guest D. J. 9П645
Guggenheim E. A. 9В529
Guinot H. 9П210
Gummings W. 9Ж139
Gundermann K. D. 9Ж19
Gunji K. 9Б343
Gupta A. K. S. 9Ж274
Gupta D. R. 9Б630
Gupta J. 9Д93
Gupta S. K. 9К320
Gupta V. S. 9П239
Gurney G. M. 9Н21
Gut H. 9П76
Guth E. D. 9П274
Gütter H. 9Н145
Guyer J. W. 9П200
Györbiró K. 9Б599

H

Haack E. 9Л442, 9Л443
Haagen K. 9П197
Haar D. 9Б279
Haas C. G. 9В66
Haas G. 9Л172
Haase G. 9Б166
Haase J. 9Л178
Haberditzl W. 9Б479
Haberer W. V. 9К33
Habicht E. 9Л354
Habicht L. 9Н488
Hachenberg H. 9М244
Hachihama Y. 9М2, 9М3
Hackett C. B. 9Л576
Haensel V. 9М273
Häfliger F. 9Л373, 9Л374
Hagen J. 9И91
Hagenmuller P. 9В73
Hahn F. L. 9D109
Hahn H. G. 9Л194
Hahn L. 9К240
Hahn R. B. 9D134
Haimovici A. 9И13
Haissinsky M. 9Б289
Hájek K. 9П604
Hajnár H. 9Н206
Haken J. W. 9Н87
Hála E. 9Б417
Hall G. E. 9Ж298
Halstead W. J. 9К407
Hamashima M. 9Р66
Hamerschlag A. H. 9П138
Hamilton J. K. 9Р99
Hamilton W. 9Г42
Hammer C. F. 9Ж152, 9Ж153
Hammer H. 9Б483
Hammond G. S. 9Ж238
Hammond R. P. 9К34
Hammond W. F. 9И366
Hanatschek E. 9П490
Hancock D. 9И195
Handley T. H. 9Д45
Hänny J. 9К20
Hansen P. M. T. 9Н167
Hanson H. M. 9Б76
Hanuš V. 9Л7
Hara I. 9Н421
Harding W. B. 9И201
Hardy E. E. 9П334
Harkort H. 9К227
Harold F. V. 9Н291
Harper A. E. 9М324
Harrell J. R. 9Ж63
Harrington R. C. 9Л97
Harris B. R. 9Н248, 9Н249
Harris D. W. 9П418
Harris J. E. 9Ж170
Harris L. A. 9К222
Harris W. B. 9И321
Harrison A. G. 9Б54
Harrison G. S. 9И121
Harrison W. W. 9Д169
Hart D. P. 9П170
Hart E. J. 9Б521
Hart R. G. 9Д117
Harteck P. 9А8
Hartkamp H. 9Д115
Hartler N. 9П417
Hartman 9Ж308
Hartman E. 9П548
Hartranft G. R. 9Ж101
Hartung K. H. 9К186
Hartzell A. 9Л479
Harvey M. T. 9Л52
Harvey T. L. 9Л497
Harwood J. H. 9Л36
Hasegawa S. 9П367
Hashimoto S. 9М148
Hashimoto T. 9Н393, 9Н414, 9Н416
Hasizume K. 9Л202
Hasselquist H. 9Ж177
Hastrop W. T. 9К302
Hata K. 9Ж100
Hata K. 9Л246
Hathaway R. J. 9Н332
Hatt D. L. 9Ж148
Haugas E. A. 9Л297
Hausen H. 9И69
Häuserman H. 9Л228, 9Л229
Havas-Endröi A. 9Д123
Havens W. W. 9Б26
Havinga E. E. 9Б223
Havrda V. 9Г117
Hawley R. S. 9П270
Hawthorn E. 9К6
Hayashi T. 9Б110
Hayashi T. 9Г98
Hayashi T. 9Ж100
Haydon D. A. 9Б609
Hayes F. N. 9Ж196
Hayes J. R. 9Д55
Hayes J. W. 9Д67
Haynes A. 9Р39
Haynes L. J. 9Ж59
Hayon E. 9Б513
Haywood R. W. 9Б418
Hazelwood C. M. 9К33
Heard L. БК158
Heathcote G. D. 9Л493
Hebert N. 9Л116
Hebky J. 9Л403
Hedbäck T. J. 9М135
Hedrick G. W. 9Ж77
Heffernan M. L. 9Б46
Hegedűs L. 9П627
Hegemann F. 9Д139
Heide R. 9Н489
Heidemann E. 9П634
Heikens D. 9Р75
Heiligman F. 9Н70
Heimberger W. 9Л442
Heims H. 9Л307
Heimsoeth W. 9К355
Heininger S. A. 9Л349
Heintz E. A. 9В44
Heise H. 9Ж70
Hellerbach J. 9Л402
Hellicar N. J. 9К247
Hellmann H. 9Л172
Helmers C. J. 9К160
Hem J. D. 9Г122
Hemminger C. E. 9М276, 9М287
Henbest H. B. 9Л163
Hendrickson J. G. 9Л135, 9Л136
Henecka H. 9Л344
Henn R. W. 9Л550
Henry C. R. 9И269
Hentola Y. 9П431
Herbst P. 9Ж309
Hercegh I. 9П641
Herculano de Carvalho A. 9Г91
Herczynska E. 9Б602
Herfeld H. 9П620, 9П622
Hermann T. 9Н271
Hermans P. H. 9Р75
Heřmanský M. 9Л440
Herne D. C. 9Л488
Herod B. C. 9К381
Herold M. 9Л438, 9Л440
Herrick C. E. 9Л564, 9П605
Herrington K. D. 9В22
Herrmann E. 9К181, 9П259
Herrmann F. 9И328
Herrmann J. W. 9М292
Hertz H. G. 9Б111
Hervey G. H. 9М209
Herz E. 9К87
Herz J. E. 9Л432
Herzmann J. 9Е52
Heseltine D. W. 9Л562
Hess J. S. 9И272
Hessburg L. J. 9П502
Hasselgesser J. M. 9К90
Hetman J. S. 9Д165, 9Д187, 9Н9
Heumann W. E. 9П70
Heymann H. 9Л341
Heyningen E. 9Ж107
Heyns K. 9Ж18
Heywang W. 9К297
Hielle P. 9П542
Higuchi K. 9Л278
Hikita T. 9Б465
Hildebrand R. P. 9Н291
Hill M. E. 9Ж9
Hill O. F. 9Б199
Hill W. H. 9Л460
Hiller R. E. 9Б83
Hilliker W. P. 9М360
Hillmann H. 9Б243
Hills P. R. 9Л463
Hilrich M. 9П44
Hilton C. L. 9Д183
Hinds S. 9В4
Hinterauer K. 9Н485
Hinz W. 9К310
Hiraki Y. 9П224
Hirano S. 9М148
Hirayama C. 9К223
Hirschfelder J. O. 9Б260
Hisatsune I. C. 9Б74
Hladký Z. 9Б552

Hnilica Z. 9П288
Hoare J. P. 9Б405
Hoare P. A. 9Н116
Hobl R. 9Ж149
Hochstrasser R. M. 9Б69
Hockings E. F. 9Б145
Hodek J. 9Б623
Hodel E. 9Л398
Hodges R. D. 9П81
Hodgins J. W. 9А22
Hofer L. J. E. 9М215
Höffer K. 9И57
Hoffman C. H. 9Л335
Hoffman C. W. W. 9Б152
Hoffman J. 9Л437, 9Л440
Hoffman J. E. 9К166
Hoffmann A. K. 9Л387
Hoffmann E. 9Л513
Hoffmann K. 9Л366
Hoffmann K. W. 9Б5
Hoffmann R. A. 9Б114
Hoffmann W. 9Н260
Hofman J. 9Ж154
Hofmann J. K. 9И222
Hofmann K. 9Ж305
Hogue W. S. 9П397
Hojo N. 9П549
Holbe O. 9Л541
Holdsworth E. C. 9М132
Holdt M. M. 9Н289
Holland D. O. 9Ж148
Hollas A. 9К287
Holler H. V. 9Ж243
Holló J. 9Н374, 9Р105
Holly I. 9Н364
Holm R. H. 9Б119
Holmberg E. G. 9И197
Holmes W. R. 9К86
Holm Le Roy W. 9М301
Holøien E. 9Б29
Holstein E. 9Н17
Holt H. S. 9М348
Holtmann G. 9Ж19
Holz A. 9П131
Homayr J. 9К282
Honkanen E. 9Ж188
Hoover M. M. 9И129
Hopkins T. E. 9Б327
Hoppe R. 9Б150
Hoppe W. 9Б164
Horák V. 9Л369
Horasawa I. 9И268
Horie M. 9М102
Horn M. B. 9П116
Hornby J. 9К10
Hornig D. F. 9Б508
Hornstein I. 9Н176
Horr C. A. 9М149
Horst R. W. 9Р89
Hort E. V. 9П165
Horte C. H. 9К233
Hosoda K. 9Г96
Hotelling E. B. 9Ж118
Houalla D. 9Б87
Hougen L. R. 9Р87
Houghton G. 9Б628
Houndry E. J. 9К151
Houwing H. 9Н198
Hove H. 9П530
Howard E. 9Л19
Howard H. E. 9М247
Howard W. B. 9М195
Howard W. L. 9Л534
Hrabovský V. 9П621
Hřivnýč M. 9Д185
Hronský K. 9Н501
Hrozek M. 9П599
Hrubesch A. 9М336
Hsiao C. C. 9Р39
Huang C. 9Р92
Huang Chi-Ya 9Л35
Huang Min-lon 9Ж284
Hubbuch K. 9Л6
Huber H. 9К102
Huck G. 9К58, 9М142
Hückel W. 9Л254, 9Л255
Hudeček S. 9П156
Hudlicky M. 9Ж239
Huemer H. 9Л88
Hughes D. G. 9Б235
Hughes J. 9М341
Hughes J. T. 9Л468
Hughes L. J. 9Л129
Huglin P. 9Н104
Huguet J. H. 9И295
Huhtanen I. 9Л575
Humburger B. 9П412
Hummel D. G. 9Ж132
Hummelstedt L. E. I. 9Б596
Hummer D. G. 9Б38
Humphrey J. S. 9Ж236
Hunaki M. 9М102
Hundsdiecker H. 9Н497
Hüni A. 9Л378
Hünlich R. 9П581
Hunter G. J. 9Б301
Hunter W. H. 9Ж148
Hurd R. 9П273
Hurt D. M. 9Л158
Hurudatsu T. 9П437
Hurwitz M. J. 9Л108
Husemann E. 9Р81
Hussein Abdel Azim Zaher 9Ж182
Hussey N. W. 9Л468
Hutcheon J. M. 9М295
Hutner S. H. 9Л436
Hüttig W. 9К353
Hwa J. C. H. 9П199
Hyatt R. C. 9М265
Hyden H. J. 9М149
Hynes H. B. N. 9Л469
Hypr I. 9М194

I

Ianu A. 9П432
Ibers J. A. 9Б233
Ichikawa Z. 9М81
Ichimura J. 9Л33
Ide Y. 9Г52
Idleman J. A. 9Д162
Ignaczak M. 9Д188
Ignatowski A. J. 9Б336
Iguchi T. 9Р92
Iida Y. 9Б378, 9Б470
Iijima T. 9П551
Iizuka Y. 9Л33
Ikeda S. 9П516
Ikeda Y. 9Р84
Ikegawa T. 9Б140
Ikenberry E. A. 9Ж65, 9Л148
Ikoma I. 9П353
Ilenda F. P. 9К73
Iliescu G. 9П432
Illingsworth B. D. 9П126
Illmann G. 9К104
Imai H. 9Д23
Imai T. 9П552
Imam H. 9П232
Imoto M. 9Р92
Inagaki K. 9П614
Indo M. 9Н477
Ingamells C. O. 9Г9
Ingeme A. J. 9Б474
Ingerson H. D. 9М216
Inghram M. G. 9Б347
Ingold C. 9В58
Ingram G. 9Д135
Ingram M. 9Н172
Inokawa S. 9Р20
Inoue K. 9П516
Insley H. 9К224
Intonti R. 9Н107
Inuzuka K. 9Б72
Ionescu M. 9Л32
Ionescu N. M. 9М38
Irvine G. N. 9Н29
Irwin D. A. 9И348
Irwin K. G. 9А41
Isaak L. W. 9Л484
Isakovski S. 9М113
Ishibashi M. 9Б302
Ishidate M. 9Ж252, 9Ж285
Ishii H. 9Ж286
Ishii R. 9Н6
Ishiwata T. 9Н418
Ishizuka O. 9П353
Ishizuka T. 9Р98
Isler O. 9Ж313, 9Л79, 9Л413, 9Н495, 9Н496
Issleib K. 9В20
Itaya S. 9И43
Ito K. 9Р35
Ito M. 9Ж159
Itoh N. 9Ж164
Itsuki K. 9Д147
Ivin K. J. 9Р43
Iwamoto S. 9И19
Iwase A. 9Б593
Iyer B. V. 9П522

J

Jackson S. F. 9Н96
Jacobi H. R. 9П120
Jacobs W. L. 9М302
Jacobson M. 9Л466
Jacoby H. E. 9П487
Jacox M. E. 9Б413
Jaffe L. D. 9М104
Jäger L. 9Б361
Jágrová M. 9П589
Jähne F. 9И12
Jahnentz W. 9М268
Jahnig C. E. 9М292
Jain B. D. 9Д110
Jain N. L. 9Н82
Jaisle J. 9К80
Jakobsen J. 9М34
Jakobsen P. 9М34
Janák J. 9Д173, 9Д185, 9Е46
Janči J. 9П426
Janda I. 9Д122
Janda J. 9Е52
Jander G. 9Б542
Jander K. 9Б515
Janiček H. 9Н481
Janikowski S. 9Н284
Janko A. 9Б579
Jankov S. J. 9Н256
Janković R. 9Г32
Jánosfy R. 9Н368
Janotta 9П31
Janoušek J. 9П512
Janstein W. 9Д20
Januszewicz J. 9Н302
Janz G. J. 9Б560
Jappe N. A. 9П439
Jaros S. E. 9П275
Jarrige A. 9К399
Jarušek J. 9П236
Jarvie A. W. P. 9Ж223
Jasim F. 9Д108
Jastrzebski Z. D. 9И251
Jayme G. 9П452
Jeffery P. G. 9Е48
Jelenič I. 9Б217
Jellinek H. H. G. 9Р11
Jen C. K. 9Б171
Jen Y. 9Р76
Jeney E. 9Н177
Jeník J. 9Д160
Jenkner H. 9К77, 9К99
Jenkins P. A. 9Л55
Jennings H. Y. 9Г86
Jensen P. T. 9Л281
Jensen R. C. 9Б13
Jen Yun 9П505
Jerguš J. 9П288
Jewell J. W. 9М279
Jezl J. L. 9М303
Jirou M. 9Л167, 9Л219
Johansson A. W. 9М135
John G. S. 9К146
John M. G. 9Н144
Johns R. W. 9П104
Johnson A. 9В74
Johnson C. E. 9Л99
Johnson F. 9Л152
Johnson G. S. 9Ж69
Johnson H. C. 9И350
Johnson W. T. 9Л485
Johnston H. S. 9Б456
Jókay K. 9Л27
Jókay M. 9Н177
Joly C. 9Б580
Jones E. R. H. 9Ж278, 9Ж279
Jones H. L. 9И76
Jones J. B. 9И94
Jones J. H. 9М282
Jones Q. 9Н391
Jongh E. 9Н87
Jong J. 9К330
Jong W. J. 9Д100
Jonsson O. 9П87
Jordan J. 9Б333
Jordan T. B. 9М335
Jordan W. 9П201
Jorgensen H. 9Н135
Joris G. G. 9Л138
Jortner J. 9Б520
Joshi B. R. 9Б8
Joshi J. M. 9Г113
Joshi V. S. 9Ж49
Joslyn M. A. 9Н53, 9Н96
Jotwani M. G. 9Л489
Joura L. 9Г117
Jouy M. 9М277
Jovanović-Kovačević O. Ž. 9Б294
Jović D. M. 9Б248
Joy A. R. 9Н205
Jucker E. 9Л406
Juda W. 9П138
Juhos A. 9М181
Jules L. H. 9Б101
Julg A. 9Б43
Julien J. P. 9Н142
Juliš J. 9Б623
Julliot C. 9К25
Junkins R. L. 9И275
Juránková O. 9Б445
Jureček B. 9Д174
Jureček M. 9Д160
Jurgensen H. D. 9П487
Jurkiewiczowa J. 9Н324
Jurubită J. 9Н314
Justus R. 9И174

K

Kaandorp A. W. 9Ж11
Káčer L. 9К134
Kachánák S. 9М296
Kácl K. 9Е56
Kaether W. 9П507
Kafka K. 9Н7
Kaghan W. S. 9П71
Kahlenberg F. 9Б330
Kakemi K. 9Л319
Kakiyama H. 9П617
Kalinkin L. F. 9Б3
Kalló D. 9М172
Kaloumenos H. W. 9И245
Kaltenecker H. 9И108
Kamal El-Din Mokhtar 9Ж25
Kamath K. V. 9И168
Kambayashi Y. 9М102, 9М103
Kamei H. 9П617
Kaminsky M. 9Б546
Kanabayashi Y. 9М103
Kanbara K. 9Н6
Kane G. 9Б15
Kane V. V. 9Ж272
Kane W. M. 9Б218
Kanitz S. 9И332, 9И351, 9И356
Kanof N. B. 9Н486
Kanstantinovič J. M. 9Б248
Kapétanidis I. 9Д20
Kaplan J. 9П610
Kaplan T. A. 9Б169
Kappanan A. N. 9Г113
Karabatsos G. J. 9Б97
Karau W. 9Ж307
Karbe K. 9К130
Karel M. 9П18
Karlovitz B. 9К349
Karrel P. 9Л368
Kartman L. 9Л470
Karwat H. U. 9К21
Kashiwagi M. 9Р84
Kasioka A. 9Л202
Katagiri M. 9П462
Katayama N. 9Н325
Katayama T. 9Н220
Kates M. 9Н423
Kato I. 9Г85
Kato Jo 9П353

Katsuura K. 9Н379
Katz A. 9Л410
Katz J. J. 9К39
Katz J. L. 9Б162
Katz S. 9И140
Katz W. E. 9К74
Katzschmann E. 9Л156, 9Л157
Kaufman H. S. 9К155
Kaufman S. 9Б292
Kaufmann H. P. 9П290
Kaufmann R. 9К345
Kaustinen O. A. 9П439
Kawai K. 9Б79
Kawai K. 9Н265
Kawai S. 9Г22
Kawakita A. 9Р67
Kawanishi I. 9М126
Kawasaki A. 9Р64
Kawata M. 9Е13
Kawazura H. 9Р51
Kay R. L. 9Б564
Kazda A. 9И101
Kažimir L. 9Н165
Keck H. 9Ж70
Keefe R. L. 9П388
Keefer R. M. 9Б446
Keffer F. 9Б238
Kehren M. 9П525
Keil G. 9М224
Keim G. I. 9П500
Keith A. C. 9Н250
Keith H. D. 9Р24
Keith R. 9И68
Kejha J. 9Л403
Kékedy E. 9В57
Kékedy L. 9В57
Kelch F. 9Н179
Kelkar G. R. 9Ж270
Kellens E. 9Н412
Keller J. B. 9Б318
Keller P. J. 9П42
Kelley D. J. 9Н237
Kelley J. A. 9К141
Kemball C. 9Б477
Kemeny G. 9И131
Kemp J. D. 9М288
Kemp S. G. 9П175
Kemula W. 9Б591
Keneshea F. J. 9Б349
Kennedy J. P. 9Р53
Kenner M. 9Н365
Kenney A. W. 9И292
Kennon N. F. 9Б254
Kenyon L. C. 9Л117
Kepner R. E. 9Н304
Kern W. 9Г110
Kerr V. N. 9Ж196
Kertes A. S. 9Б401
Kervran L. 9И280
Keskkula H. 9Р34
Kessler M. F. 9Б141
Ketchum B. H. 9Г124
Keylwerth R. 9М11
Khan N. A. 9Н419
Khastgir H. N. 9Ж268
Kido H. 9В66
Kiefer C. 9К226
Kienitz H. 9Б454
Kihara T. 9Б260
Kikuchi K. 9Б310
Killmann E. 9Б484
Kimbell G. H. 9Б507
Kimura G. 9Н385
Kimura K. 9Л246
Kindlimann H. 9П595
Kinell P. O. 9Б114
King J. D. 9Б23
King L. D. P. 9К34
King R. W. 9Ж21
Kinn J. A. 9П245
Kipp R. 9П471
Kippenhan B. W. 9Б247
Király E. 9Л291
Kiriyama R. 9Г22
Kirsanov I. 9И67
Kirsch H. A. 9М335
Kirshbaum A. 9Н129
Kirshenbaum A. D. 9Б271
Kiser R. W. 9Б315
Kishi T. 9Л33
Kishii T. 9К314
Kishinsky S. 9Е41
Kissinger L. W. 9Ж68
Kissling L. F. 9И315
Kita K. 9И19
Kitano M. 9Б360
Kitawaki R. 9Ж178
Klaus H. 9К130
Kleinberg J. 9Ж248
Kleinert T. N. 9П420
Kleinman G. D. 9Л510
Klema F. 9П65
Klempa Š. 9П288
Klempt W. 9К58, 9М142
Kleuters W. 9П496
Klick C C. 9Б203
Klimassenko N. L. 9Б575
Kling O. 9В45
Klingler K. H. 9Л347
Klinkenberg A. 9Д15
Klinkhammer F. 9Л299
Kloubek J. 9Ж299
Kluiber R. W. 9В35
Klusek E. 9Л205
Knapp O. 9К313
Kneser H. O. 9Б58
Knieps R. 9Ж158
Knížek M. 9Е57
Knop H. 9Л222
Knöpp H. 9Г131
Knotek Z. 9Г58
Knoth W. H. 9Ж244
Knox J. R. 9П77
Knuth E. L. 9И26
Kobayashi A. 9Ж318
Kobayashi T. 9Б186
Kobayashi T. 9Н263
Köbrl J. 9Л185
Koch J. 9Н42
Koch M. 9Д68
Koch W. J. 9К244
Kočí M. 9М249
Kocks U. F. 9Б257
Kodad J. 9И314
Koefoed J. 9Б528
Koen Mosse J. 9Н103
Koestler R. C. 9Ж245
Köhler A. 9Н480
Kohlmunzer S. 9Н471
Kohlstaedt E. 9Л347
Kohn R. 9Н349
Köhn W. 9И328
Kohnstam G. 9Б448
Köhsling Z. 9И344
Kojima K. 9М189
Kolar J. 9П638
Kolařik Z. 9Б297
Kolarov N. 9Л252
Kolbach P. 9Н290
Kölbel H. 9Б488
Kolejàk M. 9П475
Kolka A. J. 9Л149
Kolloff R. H. 9Д132
Köln-Flittard E. Z. 9К107
Komarnicki E. 9К398
Komline T. R. 9И316
Komorová K. 9П426
Kondo T. 9Н441, 9Н447
Kondrachoff W. 9Ж6
Konieczynski J. 9М123
König H. B. 9Л189
Konishi H. 9Р98
Konjajev A. 9Н115
Koops J. 9Н1
Koppel H. C. 9Ж172
Körbl J. 9Д68, 9Л221
Korda P. 9Н384
Korger G. 9Л331
Korkisch J. 9Д19
Korpi K. J. 9М291
Korringa P. 9И263
Kos V. 9М115
Koshimo A. 9П543
Koski W. S. 9Б291
Koslewa D. 9Л573
Kössler I. 9Л7
Köster R. 9К82
Kostyra J. 9Д139
Kotásek Z. 9П647
Kotkowski S. 9М7
Kouřim V. 9Б297
Koutecký J. 9Б47
Kovách A. 9Л293
Kovář J. 9Ж299
Kowalczyk T. 9Н356
Koyama M. 9Б302
Kozáková M. 9Д174
Kozawa A. 9Д107
Kozikowski J. 9Л123
Koziński W. B. 9П78
Kozyreff N. 9Л261
Kraemer L. M. 9Б185
Kraft W. M. 9П220
Krajča J. 9Л95
Krajewski T. 9Д131
Kraljič I. 9Д58
Kramař W. 9М114
Kramer H. 9Б118
Kranz G. 9К233
Kratochvíl A. 9П178
Kratochvíl L. 9Н149
Kraus K. A. 9Б633
Krause A. 9Б480
Krause I. Y. 9Б5
Krauß G. 9Н285
Krausz I. 9Д78
Kraut T. 9Н252
Krejsa J. 9Р17
Kremer 9П314
Kremr M. 9П621
Kresák D. 9Б441
Kresáková-Halušková M. 9Б441
Kress B. H. 9П272
Kreuschner H. 9Ж137
Kreutzberger A. 9Б95, 9Л84, 9П373
Krieger H. 9Ж265
Kriegsmann H. 9Б94
Krijn G. C. 9Д100
Krishna V. D. 9Б66
Kristen T. 9К404
Kriváň V. 9Б552
Krivucová M. 9И345
Kröbl P. 9В57
Kröger C. 9К318, 9М54
Kröll H. 9П634
Krompolc K. 9П288
Kronberg M. L. 9К266
Kronstein M. 9П252
Krulišová Z. 9Л250
Krynicki J. 9В5
Kselik G. 9П238
Kubátova J. 9Н481
Kubico M. A. 9П152
Kubicz A. 9Г20
Kubinová M. 9П304
Kubo H. 9Л480
Kubo H. 9П614
Kubokawa Y. 9Б486, 9Б613
Kuboyama A. 9Б68
Kučera E. 9П648
Kuchela K. N. 9Б65
Kuczyński J. 9К386
Kuge T. 9Б70
Kuhn J. 9П133
Kühnhanß G. 9М353
Kulesza J. 9Н472
Kuloor N. R. 9П7
Kumada K. 9Д111
Kumagae H. 9Ж156
Kumagai M. 9Ж166
Kumamoto J. 9Ж30
Kumazawa H. 9Н404, 9Н408, 9Н409
Kun K. A. 9Л191
Kunc L. 9П288
Kundiger D. G. 9Ж65, 9Л148
Kuninori T. 9П8
Kunstmann F. H. 9М39
Kuong J. F. 9М177
Kupfer G. 9Б629
Küpper H. 9И174
Kurabayashi M. 9Л30
Kurase K. 9Е13
Kurzen F. 9Л343
Kurzer F. 9Ж176
Kusano K. 9Б487
Kuta E. J. 9Н403
Kuwamura T. 9Н440
Kwan B. C. H. 9Д95
Kyle W. T. 9М274

L

LaBrecgue G. C. 9Л494, 9Л496
Labus H. 9М9
Lach A. 9И2
Lacher J. R. 9Ж243
Lacroix R. 9Е25
Ladam A. 9М91
Ladbury J. W. 9П40
Ladik J. 9К315
La France N. H. 9Ж306
Lagarias J. S. 9И359
Lagoni H. 9Н147
Laidlaw W. G. 9Б425
LaKhiani D. M. 9Б582
Lal G. 9Н48, 9Н49, 9Н102
Lal J. 9Р55
Lalande M. 9Ж78
La Manna A. 9Ж103
Lamb J. F. 9Б275
Lamb S. A. 9Л58
Lamb W. E. 9Б31
Lambert M. 9Б178
Lambrinou I. 9П535
Lamond M. J. 9Л521
Landau L. 9Б86
Landau R. 9Л134
Landbeck M. 9Ж4
Landler Y. 9П185
Lane T. J. 9В67, 9В70
Lang T. 9Л400
Lange C. 9П574
Lange G. 9Л215
Langemann A. 9Ж313
Langer M. 9Ж185
Langley B. W. 9Л381
Langlois G. E. 9М288
Langmyhr F. J. 9Д136
Langsjoen A. 9Ж157
Lanham S. E. 9Н237
Lankenau H. G. 9П487
Lansiart A. 9К25
Lapińska I. 9П419
Lappala R. P. 9П202
Large P. M. 9Н157
Laš L. 9П578
László E. 9Н374, 9Р105
Laubschat C. O. 9Л529
Laurance N. 9Б566
Laurent B. 9Д33
Laurent S. 9D33
Lautenberg A. 9Л173
Lautenschlager H. 9Л77
Law E. M. 9Д194
Law S. W. 9Д67
Lawrence J. R. 9П118
Lawsberg C. L. 9П603
Lažanský J. 9Д102
Leaf A. C. 9Б299
Leary R. F. 9П270
Leavitt F. C. 9Р94
Lebel P. 9П185
Lebetkin G. 9И285
Le Bot J. 9К368
Lebsock K. 9Н21
Leclercq D. 9И329
Ledvina M. 9М35
Lee J. M. 9Л68
Lee M. M. 9П81
Lee Lieng-Huang 9Ж14
Lees R. 9Н47
Leffler A. J. 9Ж229
Lefrancois P. A. 9К155, 9К156
Lega G. 9Н113
Legrand de Moura M. 9Г91
Le Henaff P. 9П210
Le Heron B. S. 9Н150
Leibfried G. 9Б167
Lejeune J. 9П517
Lelkes G. 9Н177
Lembke A. 9И301
Lemée J. 9П327
Le Montagner S. 9Б225
Lenarcik B. 9Б540
Lengyel S. 9Б536
Lenorák F. 9П400
Leoni M. 9И165
Leopold B. 9П392

Lerke P. A. 9Н195
Le Roy D. J. 9Б507
Lešić D. 9Г32
Lesser R. 9Д16
Lessing E. 9А40
Lester W. R. 9К309
Le Suer W. M. 9М358
Lesueur J. 9Л566
Leszko M. 9Н352
Letizia I. 9Б578
Letort M. 9Р69
Letsinger R. L. 9Л174
Levin B. 9Г15
Levine S. 9Б641
Levy L. 9Н143
Lewallen L. L. 9Л481, 9Л483
Lewin M. 9П515
Lewis B. 9К349
Lewis D. G. M. 9Ж117
Lewis F. A. 9Б337
Lewis G. E. 9Ж116
Lewis G. M. 9Б8
Lewis J. B. 9Ж77
Liang C. Y. 9Р3
Liberman D. 9Л364
Liberti A. 9Н473
Lickman D. A. 9П206
Lide D. R. 9Б107
Liebau F. 9Б153
Liebisch H. W. 9Ж253
Liesegang W. 9И110
Lieser K. H. 9Б551, 9В36
Lietzke M. H. 9Б550
Ligett W. B. 9Л149
Lightin N. N. 9Б541
Likař O. 9Н215
Lill G. D. 9К286
Lind E. 9Н254
Lindenberger K. H. 9Б25
Lindenmann A. 9Л406
Linderstrøm-Lang C. U. 9Е50
Lindert A. W. 9М342
Lindorf H. 9И123
Lindqvist B. 9Е39
Lindqvist I. 9В11
Lindsey A. J. 9М214
Linnantie R. 9Ж8
Linnett J. W. 9Б48
Linton T. J. 9П77
Liodec N. 9Д144
Lipinski H. F. 9М333
Lipovec J. 9Н66
Lipworth E. 9Б11
Liquori A. M. 9Б163
Lissner O. 9П221
Lister A. R. 9К9
Lisý O. 9Н354
Liszka R. 9К63, 9К64
Little W. F. 9Ж245
Litvan F. 9Л351, 9Л389
Liu Chien 9Л153
Liu Lien-sen 9Б594
Livingston R. L. 9Б57
Ljungquist J. 9П6
Lloyd J. E. 9К6
Lockett A. P. 9В74
Lodge A. S. 9Е23
Loebl E. M. 9Р21
Löflund I. 9Р10
Logan T. J. 9Ж210
Lohr H. R. 9Б321
Loken B. 9Л424
Lomuto E. 9Л313
Long J. T. 9П82
Longuet P. 9К262
Lora-Tamayo M. 9А5
Lord J. 9П585
Lordi N. G. 9Л317
Lorenz J. H. 9Л102
Lorenz R. 9Л344
Lorenz W. 9Б571
Lörinc A. 9П628
Lorquet J. C. 9Б45
Loschiavo S. R. 9Л504
Lossing F. P. 9Б54
Lott K. A. K. 9Б437
Lott P. F. 9Д95
Lott W. A. 9Л454
Lotz F. 9И143
Louedec H. 9П340
Louthan R. P. 9Л93
Love D. 9Б312
Love H. M. 9Б180
Lovelock J. E. 9Е45
Lovreček B. 9Б217
Low W. 9Б195, 9Б232
Lowry W. L. 9Л495
Loziński J. 9П48
Lucas J. 9В15
Lucchesi C. A. 9В8, 9П256
Lucchetti L. 9П50
Luce W. A. 9И175
Luck W. 9Б1
Luczak M. 9Н164
Luddy F. E. 9Н417
Ludera L. 9И51
Ludewig H. 2Н232
Ludovici R. 9П563
Ludwig W. 9Б167
Lukeš R. 9Ж154, 9Ж299
Lumbroso R. 9Б632
Lund E. 9П258
Lund L. H. 9Б270
Lundberg C. V. 9П80
Lundsager C. B. 9П176
Lünenschloss J. 9П522, 9П596
Lupu A. M. 9П432
Lux H. 9К104
Lužný Z. 9Б547
Lyman J. 9Г111
Lynch B. M. 9Б105
Lynn E. N. 9Р11
Lyons J. F. 9М347
Lyons S. C. 9К293
Lytton M. R. 9П394, 9Р3

M

McAveeney T. B. 9Е16
McCall D. W. 9Р2
McCall M. A. 9П55
McCarley R. E. 9В12
McCaulay D. A. 9Л133
McClenachan E. C. 9Ж200
McConnell R. L. 9П55, 9П56
McConnell S. P. 9Б398
McCord H. A. 9П345
MacCormack K. E. 9П389
McCracken G. M. 9Б180
McCracken P. G. 9Б356
MacCuaig R. D. 9Л490
McCubbin T. K. 9Б35
McCullough J. P. 9Б324
McDaniel R. E. 9Б15
Mac Donald D. 9Б312
Mac Donald R. N. 9П152
McDonald W. J. 9Б23
McDowall F. H. 9Н150
McDowall I. C. 9Б637
McEwen W. E. 9Ж248
Macey A. 9Н286
McGovern J. N. 9П425
Mc Guire T. A. 9Н391
Mach O. 9Е5, 9К325
Machin J. S. 9Б387
Machiroux R. 9Е42
McInnes A. G. 9Н423
MacIntosh R. M. 9И176
McIntyre H. C. 9И125
McKenna T. A. 9Д162
Mackin J. 9Б312
McKinney R. E. 9И288
McLaren G. A. 9Ж95
McLaughlin T. F. 9П10
McLean L. W. 9Л117
McMullan M. E. 9Н29
McNabb J. W. 9П289
McNall L. R. 9П346
McNicholas J. 9И287
MacQueen J. T. 9Б413
Mc William I. G. 9И141
Madaus J. H. 9Л90
Maddock B. H. 9П107
Maddox R. N. 9М164
Madhavakrishna W. 9П613
Madjor A. 9Л275
Maekawa E. 9Ж99
Maeda K. 9Б110
Maegaard S. 9П16
Maeser M. 9П632
Maeshima T. 9Л24—9Л26
Magazin M. 9А238
Magee R. J. 9Д108
Mager A. 9Б243
Magerlein B. J. 9Л429
Mageru V. 9Г109
Mahboob S. 9П441
Mahendroo P. P. 9Б113
Mähler L. 9В45
Mahlmeister J. E. 9К33
Maier P. 9Н43
Maier R. E. 9П77
Majchrzak K. 9Д103
Majer J. 9П149, 9Р26
Majumdar K. K. 9К2
Makinen M. 9П431
Makrides A. C. 9И226
Malaprade L. 9Д138
Málek P. 9Л440
Malinovský M. 9Б388
Malkus Z. 9Е40
Mallan J. 9Н391
Mallon H. D. 9И146
Malvicini A. 9Б317, 9Г125
Malý J. 9К35, 9Н407
Mandel G. N. 9К177
Mandleberg C. J. 9П395
Mangini A. 9Б73
Mann A. A. 9П427
Mann E. J. 9Н128
Mannchen W. 9Б325
Männer E. 9Р16
Manning G. 9Б9
Manning W. P. 9И63
Mansford K. R. L. 9Ж148
Manson N. 9Б455
Manteuffel A. A. 9М334
Maradudin A. A. 9Б174
Marciniak-Fabianowa A. 9Б642
Marcus L. 9К252
Marcus R. J. 9Е26
Mardon J. 9П494
Mare P. B. D. 9Б447
Marek O. 9П148
Marguet C. 9П619
Mariani E. 9К364
Mariani P. 9И217
Maričič S. 9Б217
Marier J. R. 9Н282
Marinace J. C. 9Б245
Marino D. A. 9К199
Mark H. F. 9П5
Markó L. 9Л65
Marple L. W. 9Б596
Marquez F. 9Ж168
Marr G. V. 9Б109
Marraccini L. M. 9П420
Marron A. J. 9И177
Marrs O. L. 9Ж216
Marsden K. 9Ж189
Marsh J. T. 9П572
Marshall C. W. 9Л426
Marshall E. L. 9П410
Marshall H. P. 9П161
Martens H. E. 9М104
Martin B. K. 9Л532
Martin E. L. 9Л568
Martin H. 9Л354
Martin H. Z. 9М292
Martin J. J. 9К8
Martin J. J. 9П13
Martin R. 9Б383
Martin R. W. E. 9И117
Martin W. B. 9Ж90
Martinelli A. J. 9М265
Marval E. 9Л179
Marxer A. 9Л164
Marzullo S. 9К249
Maschlanka W. 9Б485
Masi J. F. 9Б331
Maso H. F. 9Н483
Mason E. A. 9К94
Mason S. G. 9Б307
Masquelier J. 9Л249
Mastin T. G. 9Ж22
Matejec R. 9Б249
Mateos J. L. 9Б98, 9Б99
Matha R. 9К285
Matheson M. S. 9Б512
Mathieu J. P. 9Б193
Mathur P. B. 9К195
Matiašovský K. 9Б388
Matoušek M. 9К423
Matoush W. R. 9К91
Matrka M. 9Л207
Matschke D. E. 9М186
Matsen F. A. 9Б93
Matsubara S. 9Н325
Matsubara Y. 9Д190
Matsuda A. 9Б569
Matsui K. 9Ж147
Matsui M. 9Ж318
Matsukawa T. 9Н445
Matsukura T. 9Н477
Matsumoto T. 9Н400
Matsumoto Y. 9М126
Matsumura K. 9Ж159
Matsuoka S. 9Р27
Matsuura I. 9Б486
Matsuura T. 9Ж302
Matthews D. L. 9П306
Matthias G. 9В48
Mattis D. C. 9Б173
Matushita T. 9П614
Matuura R. 9Б605
Matyska B. 9Л7
Mautner H. G. 9Ж170
Mauzerall D. 9Ж319
Maxime 9Н336
May A. D. 9Б32
May E. D. 9И132
May J. E. 9К266
Mayer A. 9Б597
Mayer G. 9Б421
Mayer M. 9К51
Mayer R. L. 9Л341
Mayer W. J. 9К13
Mayr F. 9М25
Mazo R. M. 9Б425
Mazumdar A. K. 9П514
Mazzanti G. 9Р57
Mead J. B. 9Б10
Meakins G. D. 9Ж278, 9Ж279
Mecham D. K. 9Н234
Mechin J. L. 9И357
Meckelburg E. 9К68
Medhi K. C. 9Б129
Meguro K. 9Н441, 9Н447
Mehnert D. 9Н18
Mehnert K. 9П17
Mehta C. M. 9Ж162
Mehta N. C. 9Г97
Meier F. 9К276
Meier J. 9Б333
Meijer P. H. E. 9Б345
Meininger F. 9Л225
Meis J. 9Л60
Meister H. 9Л122
Mekler V. 9М291
Melamed N. 9Д192
Melamed S. 9П158
Melichar M. 9Л251, 9Н407
Melloransky A. S. 9Б3
Mellor D. P. 9Б244
Melton C. E. 9Б56
Menassé R. 9Л376
Menczel E. 9Л275
Mendelsohn M. 9Л555
Mengering S. 9Ж194
Menoux A. 9И324
Ments M. 9И279
Menzer W. 9К78, 9К85
Mercx F. 9П361
Mercy E. L. P. 9Г38
Merken L. 9К296
Merkes R. 9П145
Merle Y. 9Р91
Merrill L. P. 9Р40
Merritt J. M. 9Л533
Merz O. 9П249
Mertzweiller J. K. 9П137
Mesnard P. 9Л294
Messersmith D. C. 9Р33
Messina J. 9М229
Mészáros L. 9Л46
Métais B. 9И48
Metcalfe L. D. 9Д172

Metlesics W. 9Ж226
Metzler D. F. 9И286
Meybeck J. 9П521
Meyer B. 9В13
Meyer B. 9Н175
Meyer E. W. 9П504
Meyer G. 9П597
Meyer K. 9К420
Meyer W. 9Л6
Meyknecht B. A. M. 9Н123
Meynis de Paulin J. J. 9П96
Meyrowitz R. 9Г15
Michaels A. S. 9Е19, 9К121
Michalička L. 9К51
Michalski E. 9D188
Micheel F. 9Р101
Michel J. 9М191
Michl V. 9Л169
Michod J. 9Н307
Micks D. W. 9Л501
Micu L. 9Л268
Middleton R. 9Б4
Mields M. 9А2
Miglarese J. 9П63
Miida S. 9Б605
Mikailoff H. 9Б422
Mikes J. 9П155
Mikhail R. S. 9Б616, 9Б626
Miki O. 9П304
Mikula A. 9П548
Milanese G. 9Н227
Milatović L. 9Н22
Milenković S. M. 9Б295, 9Б296
Miles J. B. 9П364
Millar R. J. B. 9П451
Miller A. A. 9П146
Miller A. L. 9П346
Miller C. D. 9Н105
Miller F. C. 9Д117
Miller F. J. 9Н233
Miller E. L. 9М281
Miller H. R. 9И199
Miller M. W. 9Н81
Miller N. G. 9М264
Miller W. E. 9К159
Milling B. 9Н438
Mills J. 9Л383
Mills J. L. 9И366
Millstein H. 9М5
Milner D. W. 9М132
Mims L. S. 9К8
Minami Y. 9К272
Minculescu A. 9П612
Mindović E. 9И227
Mindrea N. 9П557
Minemura N. 9П549
Mingasson G. 9Л211, 9Л213
Minsk L. M. 9Л571
Miranda T. J. 9Р60
Mirna A. 9Н402
Miro P. P. 9П526
Mirone D. 9И355
Mišek T. 9И102
Misumi S. 9Г52
Mitchell G. S. 9К402
Mitchell M. J. 9Е54
Mititelu C. 9П484
Mitoff S. P. 9Б220
Mitra K. P. 9М211
Mitsuhashi J. 9Л478
Mitsuhashi S. 9П15
Mitsui T. 9Ж257
Mitta I. 9Р84
Miyai 9Н263
Miyake A. 9Р13
Miyake Y. 9Г126
Miyama J. 9И19
Miyano M. 9Ж318
Miyauchi D. T. 9Н194
Mizera S. 9Д70
Mizsei A. 9Л431
Mizushima S. 9Б123
Mizushima Y. Y. 9Б464
Mizzoni R. H. 9Л334
Mladenović S. 9К184, 9К190
Młodziński B. 9К46
Mochizuki T. 9П362
Möckel F. 9Б571
Modena G. 9Ж146, 9Ж217
Mohamed Abdel-Fattah Elkaschef 9Ж25
Mohamed Ezz El-din Sobhy 9Ж204
Mohler J. B. 9К194
Mohr W. P. 9Н79
Moitron J. 9К283
Moll M. 9Л233
Mondon R. 9К179
Monin A. 9Н56
Monroe A. G. 9К116
Montanari F. 9Ж119
Montavon M. 9Л403, 9Н495, 9Н496
Montefinale A. 9Г104
Montilla J. 9Е6
Montgomery D. J. 9Б192
Mookerji K. K. 9Н48
Mooney R. W. 9Б152
Moore F. L. 9Д49
Moore J. W. 9М150
Moore K. L. 9И231
Moore R. H. 9К37
Moosath S. S. 9В39
Mora H. 9П637
Morand P. F. 9Ж280
Morandi L. 9И3
Morbeck R. C. 9М287
Mordike B. L. 9К277
Moreau 9М122
Moreau C. 9Н64
Moreau M. 9Н64
Morgan E. D. 9Ж57
Morgan P. 9П115
Morgan W. W. 9Д117
Mori L. 9И165
Mori N. 9Ж7
Morieson A. S. 9Н291
Moriguchi H. 9Б42
Morikawa T. 9П552
Morita M. 9Д190
Morita N. 9Ж315, 9Ж316
Morita S. 9Ж127
Mørkved K. 9М5
Morley J. S. 9Л395
Moroff H. 9П586
Morokuma K. 9Б424
Morrissey W. J. 9К342
Morway A. J. 9М331, 9М333, 9М345, 9М346
Moses B. C. 9Н225
Moslo E. P. 9П121
Mosóczi F. 9М124
Mosqueira A. 9Н73
Moss R. Y. 9И115
Mosthaf H. 9П136
Motas M. 6Д113
Motiuk K. 9Н483
Motter T. J. 9К351
Mottram S. 9П308
Motyka I. 9И281
Mouron J. C. 9Н210
Movsovic D. J. 9Л100
Moyer J. H. 9П495
Moylan J. J. 9П82
Mözes G. 9М183
Mrázek J. 9П213
Mrazović M. 9Б517
Mrozewski S. 9Н86
Mucha J. 9Б556
Mucha J. 9П433
Mueller C. R. 9Б336
Mueller G. F. 9П394
Mueller L. 9Ж157
Mukawa F. 9Ж281, 9Ж283
Mukherjee S. G. 9М211
Mukherji A. K. 9Б67
Mukhopadhyay B. 9П218
Mulder H. 9Н158
Mulla M. S. 9Л484, 9Л500
Müller A. 9Н310
Müller E. 9П181
Muller F. B. 9Л471
Muller G. 9Л404
Müller L. 9Д180
Müller R. 9Л178
Müller W. 9Б571
Müller W. 9Л222
Mulqueeny T. J. 9М325
Muñoz-Delgado Ortýz J. A. 9Н65
Muñoz-Delgado Ortiz L. 9Н65
Muntoni F. 9Н27
Hünzel K. 9Л259
Muraoka H. 9Б177
Murata H. 9Б79
Murata K. 9Н201
Murdock D. I. 9Н94
Murgulescu I. G. 9В56
Muroi T. 9П353
Murphy N. F. 9Б398
Murray H. D. 9Л218 9Л569, 9Л570
Murray P. J. 9Н291
Murthy A. R.V. 9Д178
Musha S. 9Д61
Mushack F. 9П507
Musso H. 9Б132
Mustafa A. 9М146
Mutschuler E. 9Л289
Mutter E. 9Л544
Mutton D. B. 9П392
Mydlil J. 9Л182
Myers A. T. 9М149
Myhill A. R. 9М190

N

Nadai K. 9Л319
Nagai I. 9Н220
Nagai T. 8Г98
Nagai Y. 9Ж102
Nagasawa M. 9Л292
Nagata A. 9П552
Nagata C. 9Б424
Najer H. 9Ж205
Najer H. 9Л265
Nakada K. 9Б110
Nakagawa G. 9Д43
Nakaido Y. 9Н432
Nakajima K. 9Ж104, 9Ж105
Nakajima K. 9М3
Nakamura R. 9Е41
Nakamura S. 9Б310
Nakanishi Y. 9Н39
Nakao Y. 9К317
Nakayama H. 9И84
Nakayama K. 9М27
Nakayama Y. 9Р52
Nancy R. 9П509
Naps M. 9П174
Narayanan P. I. A. 9К235
Náray-Szabó I. 9К315
Naruse U. 9Н400
Nash A. M. 9Н75
Nash C. P. 9Б334
Natkański K. 9П513
Natta G. 9Р57
Naud J. 9П509
Naudet M. 9Н425
Nauman R. V. 9Д8
Nayler J. H. C. 9Ж148
Neace J. C. 9Д118
Neale D. J. 9Л220
Nedelkovits J. 9Н206
Neeb R. 9Н316
Needham P. H. 9Л508
Neely R. J. 9М228
Neher R. 9Л435
Nehme M. 9Р63
Nehring D. 9Б467
Neilands J. B. 9Ж71
Neitzert W. 9П36
Nelson J. F. 9П275
Nelson W. 9И189
Nelson W. L. 9М202
Nemoto Y. 9П552
Nenitzescu C. D. 9Ж42
Nentwig J. 9М36
Nesbitt P. 9Л154
Neuberger A. 9Ж71
Neukomm S. 9Н210
Neumann J. 9Л162
Neuworth M. B. 9Ж118
Nevett B. A. 9В10
Newnham R. 9Б239
Newton E. B. 9П333
Newton G. 9Л444
Nichols J. 9Л333
Nicholson E. S. 9П393
Nickel H. 9Л216
Nickl J. 9К165
Nicolaisen B. H. 9Л61
Nicolau C. 9Б479
Niedermeyer O. 9К185
Nielsen H. H. 9В76
Nies N. P. 9В2
Nilsen A. 9М274
Nilsson R. 9Н126
Nishikawa T. 9И43
Nishimura M. 9Б311
Nishimura S. 9Ж106
Nishino K. 9Д147
Nissel F. R. 9П141
Niwa I. 9Д61
Niwa S. 9Н325
Noack D. 9П496
Noda T. 9К173
Noddings C. R. 9К159
Noell C. W. 9Ж172, 9Ж173
Nolan W. J. 9П407
Noland W. E. 9Ж152, 9Ж153
Noll W. 9Г30
Nolle A. W. 9Б113
Nonnenmacher G. 9Б75
Norcross G. 9Л58
Noro K. 9Р51
Norrish R. G. W. 9Б509
North A. A. 9К29
Northrop D. A. 9Е9
Norton T. 9И139
Nose Y. 9Л5
Novak J. 9М141
Novák J. 9П213
Novák J. V. A. 9И142
Novak L. J. 9П397
Novák M. 9Н223
Novar H. 9Л42
Nowak L. 9К322
Nowakowski B. 9Н348
Nowotny H. 9Б369
Noyes W. A. 9А17
Nozaki K. 9Л48
Nozaki M. 9Н418
Nübel G. 9Ж320
Nukina S. 9Ж132
Nurse R. W. 9К239
Nussbaum A. L. 9Л428
Nussberger J. 9П160, 9П167
Nüsslein J. 9Н484
Nyholm R. S. 9В58
Nylund A. 9Б146, 9Б147
Nyul G. 9М181, 9М183
Nývlt J. 9Б361, 9Б362, 9Б527

O

Oana S. 9Г130
Obeilianne P. 9Л210
Obendorf W. 9Л350
Oberender F. G. 9В35
Obiger G. 9Н133
Oborn E. T. 9Г123
O'Brien R. N. 9Б574
Ockewitz K. 9Ж168
O'Connor R. T. 9П60
Oddone A. 9П633
Odell N. R. 9М347
Odor G. 9П391
Oel H. J. 9К312
Oeteren K. A. 9И224
Offe H. A. 9Л189
Offutt W. C. 9М293
O'Friel Z. 9Б15
Ogaru M. 9П458
Ogo Y. 9М102
Ogura A. 9П437
Ogura I. 9Ж266
Ohisa T. 9М102
Ohlinger H. 9П136
Ohlson R. 9Д168
Ohnishi S. 9Р84
Ohta G. 9Ж275
Ohta I. 9Н6
Oishi K. 9Н201

Okada A. 9П353
Okada M. 9Д83
Okada M. 9Ж285
Okajima S. 9П516
Okamoto H. 9Б411
Okazaki K. 9Л574
Oksengorn B. 9Б126
Okuaki S. 9П367
Okubo M. 9Л21
Okubo T. 9И84
Oláh G. 9П133
Olaru M. 9Б597
Olczakowski W. 9И281
Olivares I. A. 9Л550
Oliveto E. P. 9Л428
Olmstead W. J. 9Д117
Olsen R. T. 9И342
Olson D. G. 9Д35
Olson H. N. 9М212
Oltay E. 9Л65
Oltus E. 9П433
Oma T. 9П446
Omang S. H. 9Д136
O'Meara J. W. 9И277
Omont A. 9Б33
Oncescu T. 9Б56
Ondráček M. 9К325
O'Neill J. J. 9Р21
Ono S. 9Б70
Onooka R. 9П367
Oosthuizen J. C. 9Е15
Opgenhoff P. 9К58
Opitz H. P. 9В45
Oprescu M. 9И65
Orchard S. E. 9П255
Orient O. 9Н7
Orlita A. 9П611
Orr A. A. 9Д55
Orth C. J. 9Б300
Ortner H. 9П459
Orville P. M. 9Г50
Osberghaus O. 9Б53
Osborne D. W. 9Б322
Österberg L. 9П476
Ostrofsky B. 9И242
Otani S. 9П437
Otomasu H. 9Ж169
Ott D. G. 9Ж196
Otten H. G. 9П525
Otto G. 9П623
Otto W. H. 9К350
Ourne V. 9Л219
Ouwerkerk J. P. 9Н123
Overby J. R. 9П347
Ovist E. B. W9Ж65
Oyama M. 9И19
Oyama Y. 9Ж286
Ozaki S. 9Б378
Ozawa K. 9И266

P

Packman W. 9Н37, 9Н38, 9Н44
Padden F. J. 9Р24
Pádr Z. 9Л250
Paetzold R. 9Б89
Pagano J. F. 9Л447
Page H. 9К3
Page W. L. 9Б57
Pai B. R. 9Ж267
Pai B. N. 9П618
Paladino A. E. 9Б381
Palko A. A. 9Б304
Palmer C. M. 9И261
Palouš R. 9Д70
Palovčíková M. 9Д152, 9М242
Panalaks T. 9Н72
Pánek K. 9Б290
Pangrác M. 9Д126
Pannasch K. 9Н18
Pannetier G. 9Б461
Panseri C. 9И165
Pantlitschko M. 9Л330
Pantonin J. A. 9В44
Papadakis M. 9К366
Papée H. M. 9Г104
Papiu V. C. 9Г136
Papowicz J. 9Н297
Papp I. 9Н271
Pappo R. 9Л423
Pappu R. S. 9К1
Parameshwara Rao B. V. 9К2
Parcell R. F. 9Л384
Parekh K. B. 9П540
Parencia C. R. 9Л491
Pares J. 9Ж185
Parham W. E. 9Ж142
Parikh K. H. 9К230
Park J. D. 9Ж243
Park R. E. 9П46
Parker C. A. 9Д120
Parker J. A. 9П163, 9П281
Parker R. B. 9Е19
Parker W. G. 9М205
Parmigiani A. 9Б115
Parnall C. E. 9Н34
Parry E. 9Л569
Parry W. E. 9Б279
Partington E. J. 9Б293
Partlow E. V. 9Р99
Pascalide G. 9Л32
Pascoe W. R. 9П241
Pasternak R. A. 9Е20
Pataki L. 9Д79
Pátek V. 9Д160
Patel G. H. 9Ж162
Patriarche G. 9Л296
Patterson M. E. 9Н70
Patzek T. 9В4
Patzel J. 9К422
Paudert R. 9Ж221
Paujig G. 9Н69
Paulin A. 9Н63
Paulsen F. R. 9К16
Pauson P. L. 9В68
Pawley J. A. 9П256
Payen P. 9М91, 9М92
Payne G. B. 9Л186
Pazonyi T. 9П142
Pazos L. R. 9Н73
Peacock F. G. 9Л283
Peacock J. H. 9И175
Peale L. F. 9М229
Pearce E. M. 9Р23
Pearl I. A. 9П440
Pearson D. E. 9Ж121
Pearson E. A. 9И295
Pearson F. J. 9Б412
Peat S. 9Р104
Pébay-Peyroula J. C. 9Б33
Pecci J. 9В65
Peck W. S. 9К33
Peilstöcker G. 9П52
Pelzker Z. 9Д191
Pelizziari A. 9Н83
Pelletier O. 9Н72
Pelloni V. 9Л306
Pelzer H. 9Е61
Pendergrast J. 9Б333
Penn W. 9И143
Penna R. P. 9Н476
Penndorf F. 9И85
Penny J. F. 9Н180
Pepper A. C. 9М338
Percival J. J. 9П343
Perdue L. W. 9П447
Peri J. B. 9К146
Perkins G. 9Б275
Perkins M. 9Б301
Perotti A. 9Б115
Perrin A. R. 9П454
Person W. B. 9Ж3
Pester A. 9И301
Péter F. 9Н177
Peterlin A. 9Р6
Peters J. G. 9М315, 9М318
Peters K. H. 9Н147
Petersen E. 9Н122, 9Н151
Petersen S. 9Л348
Peterson D. C. 9Л474
Peterson D. G. 9Л472
Peterson J. G. 9Ж65
Peterson M. L. 9Л22
Peterson R. G. 9Н53
Pethrick S. R. 9М349, 9М352
Petit J. C. 9В30
Peto F. 9Л82
Petropoulos J. C. 9П271
Petrovici C. 9Н350
Petrucci R. H. 9Б246
Petruccioli G. 9Н406
Pette J. W. 9Н148
Petterson R. C. 9Б101
Peuchmaur A. 9И367
Peyronel G. 9В37
Peyton F. A. 9Б604
Pfanz H. 9Л338
Pflaumer A. E. 9П211
Pfleger R. 9Л194
Pfleiderer W. 9Ж320
Pfohl W. 9Л124, 9Л125
Phadke R. S. 9Л240
Phelps H. E. 9П306
Phelps R. T. 9Д64
Philips F. J. 9П579
Phillips D. B. 9П474
Phillips L. V. 9Ж45
Phillips M. A. 9Л527
Phillipson J. M. 9П273
Philpotts G. C. 9П506
Piątkowski J. 9М120
Picard K. H. 9К243
Pichat L. 9Ж251
Picher H. 9Л269
Pickart S. J. 9Б239
Picko V. 9И331
Pieper A. H. 9Л158
Pierre Lhoumeau 9Н251
Pietermaat F. 9Р41
Pietri C. E. 9Д84
Pietrokowsky P. 9Б144
Pihlajavaara S. E. 9К390
Pihrt J. 9И322
Pilar F. L. 9Р37
Piloni R. A. 9П278
Pimentel E. S. 9И302
Pino P. 9Ж53
Pinter E. 9Л315
Piontelli R. 9Б572
Pirkl J. 9Б64
Pîslaru V. 9И339
Pistorius C. W. F. T. 9Г23
Pitra J. 9Л411
Pittwell L. R. 9Д63
Pitzurra M. 9Н131
Placek C. 9К7
Plambeck L. 9Л567
Plank C. J. 9М272
Plapp F. W. 9Л482
Plaza A. 9Р36
Plechatý L. 9П485, 9П486
Plešek J. 9Л119
Plesner I. W. 9Б179
Plimmer J. R. 9Ж59
Pliska V. 9Н481
Ploss G. 9К260
Plowman J. M. 9К389
Pociej J. 9И354
Poe C. F. 9Н134
Pohl F. 9П528
Pohl F. A. 9К93
Pohlmann R. 9Л415
Pokorný A. G. 9К423
Pokorný M. 9Л178
Pokorny S. 9П235
Polak H. L. 9Д171
Polák V. 9П236
Pollitzer E. L. 9Н463
Pollmann S. 9Г12
Polmanteer K. E. 9П203
Polster A. 9Л539
Pomianowski A. 9К63, 9К64
Pommer H. 9Ж293
Pompa C. 9Н459
Ponting J. D. 9Н109
Poos G. I. 9Л418—9Л420
Popowicz M. 9А131
Poppa M. 9Л300
Poppe H. 9Д100
Porretta A. 9Н108, 9Н110
Posher A. S. 9К304
Pospíšil J. 9Б541
Pospíšil J. 9Ж89
Post B. 9Б162
Postacioglu B. 9К376
Postle R. 9М156
Poth I. 9Н186
Potter M. D. 9Л392
Poulet H. 9В193
Pouradier J. 9Л540
Pourbaix M. 9И271
Powell J. L. 9К26
Pozo Fernandez R. 9Н65, 9Н173, 9Н181
Pradhan S. 9Л489
Prajer-Janczewska J. 9Ж96
Prasad K. 9Ж161
Prasad S. N. 9К320
Pratesi P. 9Ж103
Pratt D. B. 9Н19
Prausnitz J. M. 9В351, 9И23
Pregaglia G. 9Р57
Prehoda J. 9Н328
Prelog V. 9Л448
Pressman W. 9В318
Preston D. 9Р22
Preston R. W. G. 9Л166
Preugschat F. 9В75
Previc E. P. 9Ж118
Přibil R. 9Д114, 9Л185
Prinzbach H. 9Б332
Price M. D. 9Л475
Price W. H. 9Л483
Prichard W. W. 9Ж76
Prigent J. 9В15
Prijs B. 9Л376
Přihoda S. 9М194
Prill E. A. 9Р103
Prillinger F. 9Н308
Priou M. 9Б33
Pritchard J. G. 9Б452
Pritzkow W. 9Ж43, 9Ж44, 9Ж52
Prochazka J. 9М305
Proctor B. E. 9П18
Prophet H. 9В38
Protospataro F. 9П50
Prud'homme M. 9Н294
Pruthi J. S. 9Н48, 9Н102
Pryde E. H. 9К75
Pryor W. A. 9Б438
Pučar S. 9Л514
Pump K. 9К245
Pungor E. 9Б592, 9Д9, 9Л291
Pungs W. 9П79
Purdy W. C. 9Д175
Pursell W. L. 9М238
Purushothaman K. K. 9Ж267
Purushottam D. 9Д57
Puschhof S. 9Л94, 9Л128
Pustal M. 9К281
Pusyrew S. A. 9П453
Putney D. H. 9И313
Pütter R. 9Л217
Pyszniak J. 9К386

Q

Quackenbush F. W. 9Н403
Quattrone C. 9И207
Queen A. 9Ж148
Quin L. D. 9Ж236
Quinche J. P. 9Д81
Quinlan K. P. 9В67, 9В70
Quinn R. A. 9Ж263

R

Rabaté J. L. 9П267
Rabek T. I. 9Н283
Rabin H. 9Б211
Rabinovitz M. 9Ж165, 9Л275
Rabjohn N. 9Ж45
Rabl R. 9П214
Rácz G. 9Л244
Rácz J. 9П288
Raczyński W. 9Б589
Rada Z. 9П578
Radek O. 9М48
Radell J. 9Б128
Radelt H. 9Б256
Radonič V. 9Д75
Rae K. M. 9И265

Rae R. S. 9К114, 9К115
Rahm J. 9К203
Rai L. 9Л483
Raible K. 9Н218
Rainbow C. 9Н288
Rainey H. 9И139
Rais J. 9П589
Raja K. 9М71
Rajadurai S. 9Ж267
Rajan K. S. 9Д93
Rajavee E. 9М99
Rakestraw N. W. 9Г127
Ralea R. 9Б597
Raley J. H. 9М283, 9М284
Ralhan N. K. 9Ж198, 9Ж199
Ramachandra B. V. 9Н155
Rama Char T. L. 9К193
Raman P. V. 9К235, 9Л309
Ramanathan N. 9Б165
Ramaswamy S. S. 9Н140
Ramos J. L. 9П297
Ramisch E. 9К297
Ramsay J. B. 9Д64
Ranadive G. M. 9Л100
Randall D. I. 9Л226
Randhawa G. S. 9Н82
Rank D. H. 9Б35, 9Б124, 9Б125
Ranney R. P. 9М209
Rao A. S. 9Ж270
Rao C. N. 9И283
Rao C. N. R. 9Б57
Rao G. G. 9Д104
Rao G. P. 9Д178
Rao G. V. U. 9К1
Rao J. B. 9П635, 9П636
Rao K. N. 9Б541
Rao N. S. S. 9Н102
Rao P. T. 9Б61, 9Б62
Rao S. N. 9П226
Rao T. V. S. 9Н429
Rao Y. V. U. 9К1
Rapoport L. 9Л113, 9П606
Rapp D. 9Б456
Rapp T. 9К290
Raridon R. J. 9Б633
Rasmussen R. A. 9Б234
Rasmusson Y. 9Н126
Ratajczyk H. 9П99
Rathmell C. 9И39
Ratkovics F. 9М243
Rattenbury K. H. 9Л110
Raue R. 9Л222
Raulf E. 9К276
Rausch H. 9К420
Ravens D. A. S. 9Р90
Ray B. J. 9К388
Ray R. L. 9А31
Razouk B. I. 9Б616, 9Б626
Read W. J. 9Л198
Rebling R. 9Л345
Recchia E. 9П216
Reddy S. P. 9Б61, 9Б62
Redfearn M. W. 9И369
Redfern D. V. 9П468
Reece M. C. 9П466
Reed R. A. 9Л4
Reed T. M., III 9Ж242
Rees W. H. 9П585
Regner A. 9Е30
Rehbein C. A. 9Л518
Rehm H. J. 9Н219
Rehner J. 9П346
Reich F. 9Ж112
Reich G. 9Д180
Reichel G. 9М233
Reichstein T. 9Л435
Reid J. D. 9П576
Reiff L. P. 9Ж273
Reihard D. 9Н254
Reilley C. N. 9Д33, 9Д34
Reinhardt F. 9Л194
Reinhart F. 9К22
Reininger H. 9И171
Reinmuth G. K. 9Л50
Reinsch H. H. 9И200, 9П95
Reisch J. 9Ж149
Reisenauer R. 9Н215
Reissinger S. 9П315
Reith J. E. 9П376
Reitz D. C. 9Б108
Renard M. 9Д192
Renfrew A. 9П115
Rengel G. L. 9П502
Replogle L. L. 9Ж80
Reppe W. 9И105
Remes N. L. 9Л174
Remong J. 9Ж66
Remond J. 9Л17
Remport I. 9Д123
Remy L. 9И215
Retting W. 9Б251, 9Б281
Retz-Schmidt T. 9Б22
Reumann O. 9К232
Reusser R. E. 9Л188
Reuther H. 9М233
Rew M. E. 9И273
Rex O. 9П173
Rey R. 9М230
Rey Bellet G. 9Л409
Režábek A. 9Б274
Rhodin T. N. 9И253
Rhys D. W. 9И161
Riblett E. W. 9К155, 9К156
Rice F. O. 9Е60
Rice O. K. 9Б413
Rich D. G. 9И56
Richard A. J. 9Р69
Richards R. E. 9Е4
Richardson R. E. 9К352
Richardson R. J. 9А23
Riche J. 9Ж98
Richmond J. W. 9Н422
Richter H. 9Б285
Richter W. 9И294
Ridd J. H. 9Ж10
Riddell G. L. 9Н222
Ridgeway J. L. 9К141
Riebsomer J. L. 9Ж190
Rieche A. 9Ж4, 9Ж144
Rieck G. 9П201
Riedel E. 9П546
Riedel O. 9Б454
Riedl O. 9Н41
Riegelman S. 9Н476
Riegler W. L. 9Н466
Riemenschneider R. W. 9Н417
Riley J. P. 9Г101
Rinaldini V. 9Н83
Ringheanu D. 9Н261
Ringuald E. L. 9П381
Risley E. I. 9П386
Ritson D. D. 9П505
Rivera J. 9П252
Rivlin R. S. 9Р33
Robbins C. R. 9К248
Roberts G. T. 9П220
Roberts H. L. 9П335
Roberts R. 9Л463
Robertson J. S. M. 9Л154, 9П372
Pobins E. L. 9Л283
Robins R. K. 9Ж172, 9Ж173
Robinson R. 9Ж57
Robinson R. F. C. 9К189
Robinson R. M. 9П393
Robinson R. S. 9К215
Robinson T. 9П554
Robison M. D. 9П418
Robison S. B. 9П342
Rochas P. 9П550
Roche 9Л64
Rochelmeyer H. 9Л289
Rocklin A. L. 9Л147
Rocky J. F. 9П141
Roddy J. W. 9В12
Rodewald H. J. 9Г140
Rodeyns A. 9И214
Roeper E. 9К323
Rögener H. 9И46
Roger P. 9К14
Rogers L. B. 9Б596
Rogers M. A. 9Ж189
Roggi P. E. 9П74
Rohlfs H. A. 9К102
Rohloff A. C. 9Н433
Röhnert H. 9Ж115
Rohr W. H. 9П244
Rokosinyi-Hollós E. 9Б592
Rolih R. J. 9Ж235
Roll B. A. 9П625
Roman V. 9П536
Romijn H. M. 9Л267
Ronzio A. R. 9Ж250
Ronzoni I. 9П354
Rordorf K. G. 9П584
Rosa M. 9Н269
Rosamilia P. L. 9Л52
Rose H. J. 9Ж19
Rose I. M. 9Л370
Roseman A. S. 9Н23
Rosen L. 9Б24
Rosenbaum E. A. 9П541
Rosenbaum R. 9П464, 9П465
Rosenberg N. W. 9К74
Rosenblatt D. H. 9Д164
Rosenfield C. 9Б574
Rosenkranz H. G. 9П171
Rosetti M. 9Л285
Rosin O. 9П201
Rösner H. 9М232
Ross H. H. 9Д134
Ross M. 9П124
Rossi C. J. 9В35
Rosso S. 9Н227
Rostafinski W. A. 9М161
Roşu E. 9Л268
Roth A. 9И45
Rottig W. 9М321
Roubal J. 9И345
Roughton F. J. W. 9Б611
Roumégous A. 9К336
Roušar I. 9Е30
Roux J. 9Л249
Rowland G. P. 9П278
Roy A. K. 9Ж195
Roy A. N. 9М211
Roy R. 9Б377
Royer R. P. 9Л218, 9Л570
Royo Iranzo J. 9Н103
Rožan J. 9П236
Rozman J. 9В27
Rozmarin G. 9Р4
Ruck H. 9П414
Ruck M. 9П414
Rücker W. 9Н439
Ruddy J. M. 9И326
Rüegg R. 9Ж313, 9Л79, 9Л403, 9Н495, 9Н496
Ruf H. 9М159
Ruff E. E. 9Н465
Rugenstein J. 9И44
Ruhnke J. 9Ж311
Ruhrchemie Akt. Ges. 9М321
Rumpf H. 9И82
Rundqvist S. 9Б147
Runti C. 9Н475
Runton Leslie A. 9П339
Rusche H. 9К419
Rusoff I. I. 9Н435
Russell D. W. 9Д193
Russell J. E. 9Л198
Russell W. S. 9К213
Rust F. F. 9Ж30
Rust J. B. 9П607
Rustad B. M. 9Б26
Rutschmann J. 9Л405
Rüttger K. 9П324
Ruys A. H. 9Н489
Rydberg J. 9К11
Rydon H. N. 9Ж241
Rylander P. N. 9К153
Ryshkewitch E. 9К246
Rzymkowski J. 9Л565

S

Saager J. 9М353
Saalfeld H. 9Г21
Sa'at Y. 9В32
Sabiac S. A. 9П32
Sabo J. G. 9Д74
Sácha F. 9П648
Sachdev H. S. 9Ж198, 9Ж199
Saegusa T. 9Р64
Šafář J. 9К378
Saffer A. 9Л134
Safford G. J. 9Б26
Safranek W. H. 9И199
Sagel K. 9И9
Sagi S. 9Д104
Ságner Z. 9Л207
Sáinz Ubarrechena R. 9Н3
Saito H. 9М27
Sakabe T. 9М102, 9М103
Sakaguchi Y. 9Р62
Sakaino T. 9К311
Sakakibara Y. 9Ж87
Saksena G. D. 9Б35
Sakurai M. 9Л33
Salamandra R. 9Н131
Salem A. S. 9Б616
Sa Le Thi Thuan 9Л67
Salmon J. E. 9В10
Salmon O. N. 9К252
Salomaa P. 9Ж8
Salomon 9М263, 9М304, 9М356
Salomons-Groben N. 9Б16
Salooja K. C. 9Б458
Sam D. 9Б312
Sambuc E. V. 9Н425
Sammon D. C. 9Б298
Sampkawska M. 9Н297
Samuel I. 9Б81
Samuels E. R. 9Н142
Sancerni Luna J. 9Р15
Sánchez Capuchino A. 9Н16
Sander I. P. 9И290
Sanders T. M. 9Б31
Sanderson R. T. 9Б40
Sandhu G. S. 9Ж227, 9Б538
Sandhu J. S. 9Ж227
Sandhu S. S. 9Ж227, 9Б538
Sándi E. 9Н15
Sandy C. A. 9М316, 9М317
Sangster A. W. 9А32
Sanshuck D. W. 9Н109
Sanyal J. M. 9М71
Sanz Sanchez F. 9Н173, 9Н181
Šára J. 9Д3
Sarabia O. A. 9М309
Saraf V. A. 9П233
Sarel S. 9В32
Sarett L. H. 9Л418–9Л420, 9Л422
Sarkar S. N. 9М211
Saruhashi K. 9Г126
Sarup P. 9Л489
Sasaki K. 9Д107
Sasaki Y. 9Б585
Sasin R. 9М229
Saß J. 9Ж37
Sassa R. 9М102
Sastry K. N. S. 9П635, 9П636
Sata N. 9Н446
Sato K. 9Ж300
Sato K. 9К173
Sato M. 9Б491
Sato T. 9Л478, 9Л480
Sato Y. 9Н193
Sato Y. 9П614
Satoh D. 9Ж286
Satten R. A. 9Б196
Sauciuc Al. 9Л238
Saucy G. 9Л403, 9Л495, 9Л496
Sauer J. A. 9Р40
Sauer J. C. 9Л183
Saul W. 9П343
Saupe A. 9Б280
Sausen G. N. 9Ж76
Sauter E. 9И103, 9Н240
Savich A. L. 9Н244
Savouyaud J. 9К24
Sawyer C. N. 9И304
Saxena B. S. 9Б120

Saxena L. K. 9Б443
Saxena S. C. 9Б261
Saxton W. R. 9П392
Saxty L. J. 9П124
Sázavský V. 9Н259
Scallet B. L. 9Н292
Scanlan J. J. 9Н504
Scarano E. 9Б578
Schab H. W. 9М208
Schade H. 9Л169
Schaefer A. 9П223
Schaefer H. 9Ж52
Schaeffer W. D. 9К60
Schaer C. R. 9К214
Schäfer H. 9Б330, 9Б348
Schäfer O. 9И107
Schäfer W. 9И119
Schaller P. 9М321
Scharmann H. 9Ж18
Schay G. 9Ж32
Scheer R. J. 9П237
Scheffer F. 9Б451
Scheffler H. 9Л372
Schenck H. 9Б485
Schepers B. 9Б150
Scherer O. 9Л535
Scherr G. W. H. 9Ж126
Scheuplein R. 9К257
Schicht W. 9П164
Schickner W. C. 9К217
Schieber M. 9В17
Schiff H. I. 9Б429
Schikorr G. 9И147, 9И152
Schiller P. 9Н299
Schimmrich K. R. 9Л542
Schipper E. S. 9Л333
Schläfer H. L. 9В45
Schleich K. 9Б346
Schleicher E. 9И135
Schleicher H. W. 9И167
Schlesinger H. 9Ж183
Schlitt F. W. 9И243
Schloeder H. 9Л91
Schlör H. 9Л524
Schlorke A. 9П201
Schmalzried H. 9Б219
Schmauder K. 9П321
Schmid E. W. 9Б75
Schmid H. 9Ж13
Schmidlein J. A. 9Л191
Schmidlin J. 9Л421
Schmidt A. 9М268
Schmidt A. O. 9К280
Schmidt C. T. 9Б316
Schmidt D. J. 9П73
Schmidt G. 9И301
Schmidt H. 9К102
Schmidt H. 9М268
Schmidt J. 9К281
Schmidt K. 9П620, 9П622
Schmidt-Ott W. D. 9Б5
Schmidt-Ruppin K. H. 9Л461
Schmied H. 9Б291
Schmied J. 9П424
Schmitt J. A. 9Р34
Schmitz E. 9Ж144
Schmitz-Hillebrecht E. 9М36
Schmulbach C. D. 9Б92
Schneider P. 9П1
Schneider P. E. 9М212
Schnider O. 9Л394, 9Л402
Schnitzer A. M. 9Л188
Schob O. 9Б369
Schober R. 9К152
Schoen A. 9Л558
Scholes G. 9Б522
Scholfield C. R. 9Л29
Scholtan W. 9Л457
Scholze H. 9К225
Schönfeld T. 9Д106
Schönfellinger H. W. 9И5
Schönrock D. 9Л541
Schott H. 9П71
Schowalter W. R. 9И20
Schrader G. 9Л523, 9Л524
Schrader O. 9Л146
Schreiber K. F. 9П250
Schreyer R. C. 9П207
Schröder H. 9К344, 9К345
Schroll E. 9Д122
Schubert K. 9П457
Schuberth A. 9Ж43
Schuh C. H. 9П498
Schulek E. 9Д9, 9Д79, 9Д123, 9Д133, 9Д166, 9Л287, 9Л235
Schulenberg J. W. 9Ж134
Schulken R. M. 9П72
Schuller F. 9Б126
Schulman J. H. 9Б211
Schulte K. E. 9Ж149
Schultz J. S. 9Н254
Schultz T. H. 9Н235
Schulz H. 9Л88
Schulz J. F. 9М308
Schulz K. H. 9Н443
Schulz M. E. 9Н145
Schulz R. C. 9Р10
Schulze H. 9Ж19
Schulze H. 9Л192
Schulzen H. 9П600
Schumacher E. 9В13
Schumacher H. J. 9Б430
Schumacher R. 9И54
Schupp L. J. 9Б475
Schurman J. V. 9Н462
Schuster F. 9М193
Schutte A. H. 9М291
Schütte H. R. 9Ж253
Schwab G. M. 9Б484
Schwabe A. 9П88
Schwabe K. 9И257
Schwartz E. T. 9Ж305
Schwartz J. 9Н104
Schwarzenbach G. 9Б543
Schweisheimer W. 9Н482
Schweizer E. E. 9Ж142
Schwenk U. 9М244
Schweter W. 9И105
Schwiete H. E. 9К264
Scintee V. 9Л301, 9Л310
Scott A. F. 9А25
Scott B. E. 9К192
Scott B. G. W. 9Е15
Scott D. W. 9Б324
Scott J. J. 9Ж71
Scott J. K. 9Н117
Scott R. 9Н130
Scott W. M. 9И185
Scribner R. M. 9Ж76
Seaborg G. T. 9А19
Sreager S. L. 9Б265
Searles S. 9Ж132
Sears D. S. 9П333
Sears G. W. 9Б255
Sebba F. 9Б610
Secrest P. J. 9П256
Šedivec V. 9Д179
Seebaum H. 9М187
Seelig H. S. 9К146
Seemann W. 9М366
Segel K. H. 9Ж145
Segnini D. 9Б544
Segura M. A. 9П137
Seidel H. 9П379
Seidl K. 9К35
Seiter F. 9П171
Sekerka I. 9И153
Sekido M. 9П551
Selim S. F. 9Ж140
Sellers D. E. 9Д169
Selwood P. W. 9Б504
Sen A. B. 9Ж195
Sendler W. 9Б451
Senequier R. 9Л28
Senftle F. E. 9Г3
Senger F. 9П450
Sengupta P. 9Ж268
Senior A. 9Р76
Sepall O. 9Б307
Septilici G. 9Н261, 9Н314
Şerbănescu A. 9М147
Seshadri N. R. 9К54
Seshadri T. R. 9Ж314
Seth S. N. 9К230
Sethna S. 9Ж141
Seydel R. 9Л141
Shabtai J. 9Л41
Shah M. V. 9Ж141
Shah R. C. 9Л309
Shahak I. 9Ж240
Shamma M. 9Ж273
Shannon J. E. 9М192
Shapiro I. 9В7
Shapiro S. 9И225
Shapiro S. L. 9Л353, 9Л370, 9Л408
Sharada K. 9В14
Sharbaugh A. H. 9Б278
Sharma B. L. 9Б21
Sharpe C. B. 9К251
Sharpe E. E. 9П248
Shaw G. 9П384
Shaw B. L. 9В64
Shaw R. A. 9В23
Sheard J. L. 9Л87
Shearer H. T. 9М333
Shearer N. H. 9Л86
Shearer N. H. 9П56
Shell H. R. 9К295
Shelton J. R. 9Ж14
Shepherd H. J. 9Н172
Sherwood J. N. 9Б183
Sherwood P. W. 9Ж97, 9П473
Shibuya T. 9К173
Shida S. 9Б110
Shimada K. 9Б378, 9Б470
Shimada T. 9Б140
Shimanouchi T. 9Б104, 9Б123
Shimazu F. 9Н40
Shimizu M. 9Ж275
Shimo K. 9Ж300
Shimozawa T. 9Ж102
Shimwell J. L. 9Н303
Shina H. 9Н393
Shindo H. 9Б103
Shintani R. 9Б161
Shiomi S. 9Н39
Shirai H. 9Д22
Shirai K. 9Ж73
Shirane G. 9Б239
Shirley D. A. 9Б323
Shishido Y. 9Л574
Shoolery J. N. 9Ж312
Shoop S. 9К424
Shooter A. 9А42
Shortis L. P. 9К3, 9К6
Shotton E. 9Л273, 9Л280
Shreir L. L. 9Б582
Shtrikman S. 9В17
Shuler K. E. 9Б319
Shulman R. G. 9Б237
Shultz J. F. 9М215
Shusman T. 9П69
Siddappa G. S. 9Н49
Sieberová R. 9Л250
Seidel W. 9Л361
Siekierski S. 9Д53
Sieskind M. 9Б189
Sill A. D. 9Ж212
Silver R. P. 9П162
Silvestri G. 9Н83
Silvian S. 9К148
Simionescu C. 9М4, 9М28
Simionescu T. 9П519
Simmons P. 9Л476
Simon A. 9Б89
Simon E. 9П332
Simon G. 9А33
Simonetta M. 9Б44
Simonson L. 9Н486
Šimšaliková M. 9П178
Singh B. K. 9Б120
Singhal C. P. 9Б443
Singleton-Green J. 9К391
Singleton J. A. 9Н150
Sinha A. 9В34
Sinha S. K. 9Б277
Sinhaseni P. 9Г101
Štrhal H. 9К285
Sisti A. J. 9Ж93
Siudyka S. 9К322
Sixma F. L. J. 9Ж11
Sjenitzer F. 9Д15
Sjollema F. 9П254
Škerjanc J. 9В27
Skinner G. S. 9Ж101
Skinner J. R. 9Л63
Skoog I. H. 9Л174
Skorinko G. 9Б35
Skougstad M. W. 9Г122
Skowrońska-Serafin B. 9Ж114
Skowronski R. 9Ж130
Škramovský 9Г105
Slater J. C. 9Б39
Slaughter J. I. 9Л133
Slave T. 9Н306
Slavić L. 9Н353
Slavik V. 9П145
Slichler W. P. 9Р1
Slouka J. 9Ж179
Slowiński Z. 9Н287
Small F. W. 9Н292
Smeltzer W. W. 9И158
Smiałowski M. 9Б589
Smidt J. 9Б112
Smith A. C. H. 9Б264
Smith A. K. 9Н75
Smith B. 9Д163
Smith B. V. 9Ж10
Smith C. 9П577
Smith C. N. 9Л496
Smith D. A. 9Л554
Smith D. S. 9Г13
Smith E. A. 9Д129
Smith E. M. 9Д34
Smith H. G. 9К286
Smith H. O. 9Л58
Smith H. W. 9Ж174
Smith J. J. 9Р54
Smith J. M. 9Б356
Smith L. L. 9И299
Smith M. K. 9Л80
Smith N. D. P. 9П255
Smith R. 9М322
Smith R. K. 9Б300
Smith V. 9М182
Smith W. C. 9П342
Smithies D. 9Б521
Smittenberg J. 9И73
Smrček K. 9И153
Smrž R. 9К134
Snyder J. D. 9Ж3
Snyder J. P. 9Л71
Snyder L. R. 9М247
Sobotka H. 9Л436
Sobue H. 9Р83
Soesan J. M. 9М341
Soha I. 9К290
Soila R. 9П431
Sokalski Z. 9М114
Šolc K. 9Б527
Soldat J. K. 9И325
Solomons T. W. G. 9Ж160
Soloway H. 9Л408
Sommar H. G. 9П602
Sommerfield E. H. 9П266
Somnay J. Y. 9К234
Somoskeöy G. 9Л276
Sönnerskog S. H. 9П378
Sonntag M. 9Н293
Sonoda T. 9Л12
Sørensen E. 9Л281
Souček M. 9П467
Souci S. W. 9Н218
Soudek D. 9Е34
Sövegjártó J. 9К263
Spain J. D. 9Д11
Spalding D. P. 9П312
Spálený J. 9Л256
Spandau H. 9В75
Spänig H. 9Л187
Spano L. 9П20, 9П21
Sparke M. B. 9М349, 9М352
Spaude S. 9Л416
Specht H. 9Н260
Spector D. 9И235
Speirs R. D. 9Л487
Spencer J. L. 9Ж193
Spero G. B. 9Л425, 9Л429
Speros D. M. 9Б475
Sperry Rand Corp 9Л560
Spialter L. 9Б524
Spiegelberg H. 9Л409
Spindler M. W 9Л463
Spinedi P. 9Б581
Spormann W. 9Н320

Špringer Z. 9К375
Spurlock B. 9К144
Sprinagabhushana 9П527
Srinivasan N. R. 9К254
Srinivasan R. 9Б511
Srivastava T. N. 9В52
Stabryn J. 9Д90
Stacchini A. 9Н107
Stach K. 9Л343
Stachel H. D. 9Л277
Stadelman W. L. 9Н171
Stadhouders J. 9Н158
Staehelin A. 9Л378
Stafford J. D. 9К125
Stahl U. 9Н219
Ståhlberg S. 9Г10
Stähler G. 9Л535
Štamberg J. 9К203
Stankiewicz H. 9Н188
Stansbrey J. J. 9Н292
Stansbury H. A. 9Ж191
Stark A. 9Л386
Starweather H. W. 9Р12
Stebbings R. F. 9Б38
Steckel F. 9Л41
Steel E. W. 9И305
Stefanelli S. 9Н392
Stefanye D. 9Л534
Stefens P. 9Р41
Stehle E. 9Н179
Steigman J. 9Д124
Steigmann A. 9Л538
Stein E. 9Н343
Stein H. W. 9Л224
Stein K. C. 9М215
Stein R. S. 9Р36
Steinemann W. 9Л214
Steinert R. 9П379
Stelzer Dellinger H. 9Н13, 9Н14
Stempel G. 9П193
Štěpánek E. 9П288
Stěpánek J. 9Л96
Stephan P. 9П49
Stephens D. R. 9Л198
Štěrba J. 9Л411
Sterescu M. 9Л300, 9Л306
Sterling C. 9Н40
Stern M. 9И226
Sternhell S. 9Б105
Stetina P. 9П400
Stevens G. 9Л341
Stevens H. P. 9Н226
Stevens M. A. 9Ж174
Stevenson F. J. 9Д128
Stevenson R. 9Ж272
Stewart A. L. 9Б30
Stewart L. 9Б24
Stewart M. G. 9Б7
Stewart N. G. 9Б313
Stiles M. 9Ж93
Stirton A. J. 9Л19
Stiteler C. H. 9Л85
Stoddard E. S. 9Н229
Stoeck G. 9Л442, 9Л443
Stoessel O. C. 9П262
Stoesser W. C. 9П266
Stoianova-Ivanova B. 9Ж123
Stokes C. S. 9Б271
Stokes W. J. B. 9П106
Stoll A. 9Л405, 9Л406
Stoll W. 9Л351, 9Л389
Stone I. 9Н334
Stone J. E. 9П421
Stone W. K. 9Н157
Stonhill L. G. 9Г29
Stookey S. D. 9К348
Stopsach H. 9Л441
Storrs C. D. 9Б315
Storvick T. S. 9Б356
Stothers J. B. 9Б450
Stott C. 9М171
Stoughton R. W. 9Б550
Stouls L. 9К18
Stout J. W. 9Б237
Stout R. P. 9П313
Stovall W. D. 9Н163
Strachota J. 9П638, 9П647
Straley J. W. 9Б83
Strandell P. O. 9И365
Strauch A. 9К182
Strauss S. W. 9К216
Strehlow R. A. 9Б561
Střelba F. 9П648
Stroh R. 9Л141
Strohmeier W. 9В48
Strömberg L. G. 9Б19
Stross F. H. 9Е32
Stroud A. H. 9П387
Strubell W. 9Ж258, 9Ж259, 9Ж260, 9Ж261
Strunz H. 9Б154, 9Б157
Stuart A. P. 9М328
Stuart E. B. 9И76
Stubbs H. W. D. 9Л166
Stuchlik V. 9М61
Stuckey B. N. 9Н221
Stuckwisch C. G. 9Ж277
Sturm K. 9Л361
Stüssi D. 9Н152
Subbarao E. C. 9К250
Sucharda J. 9К203
Suckfüll F. 9Л216
Suen T. J. 9Р76
Sugimori A. 9Ж106
Sugino K. 9Ж73, 9Ж178
Suhr H. 9П83
Sukigara S. 9Н441
Sullins J. K. 9И298
Sulzbacher W. L. 9Н176
Sumavký J. 9П423
Sumimoto Y. 9Ж99
Sumner C. G. 9П227
Sumner H. H. 9П544
Sundararajan J. 9И234
Sundén O. 9П378
Sunkel D. 9М45
Sureau R. 9Л210, 9Л211, 9Л213
Surine W. R. 9П266
Surowiec A. J. 9И72
Surrey A. R. 9Л337
Susano C. D. 9Д2
Susz B. P. 9Б102
Suter H. 9Л332
Sutor D. J. 9Б163
Suzuki H. 9Б71
Suzuki I. 9Б104, 9Б123
Suzuki K. 9Н379
Suzuki M. 9М120
Suzuki T. 9И84
Suzuki T. 9Н192
Švamberk P. 9Е56
Svendsen I. 9Ж157
Svensson S. 9К108
Svoboda K. 9Б290
Svoboda V. 9Д68, 9Л221
Swanson D. L. 9Р76
Swarup P. 9Б109
Sweeney H. F. 9П469
Sweeney S. A. 9Г86
Sweet S. S. 9П204
Sweitzer R. J. 9И212
Swern D. 9М229
Swindells R. 9Ж278, 9Ж279
Swoboda R. 9К103
Sy M. 9Ж98
Symons M. C. R. 9Б437
Syrjälä H. 9К390
Szabó A. 9Л431
Szabó D. 9Ж24
Szabó E. 9Г128
Szabó P. 9Б142
Szabó Z. 9Л65
Szabó Z. L. 9D148
Szádeczky-Kardoss E. 9Г48
Szakács O. 9Д148, 9Д149
Szakall A. 9Н443
Szántha J. 9Н15
Szánto F. 9К290
Szejtli J. 9Р105, 9Н374
Szepesvary P. 9М243
Szigeti B. 9Б190
Szilas E. 9Н326
Szöke K. 9Н74
Szretkovits G. 9Л59
Sztanko L. 9М359
Szurkos A. 9В57
Szychliński J. 9Б540

T

Tabata K. 9И266
Taborek J. J. 9И14
Taft L. 9Р60
Taga N. 9И266
Tagaki W. 9Ж257
Tagawa T. 9П543
Tait P. J. T. 9Р65
Tajima Y. 9И327
Takahashi T. 9Г71
Takamuku S. 9М2
Takata H. 9Г96
Takayanagi S. 9Б621
Takeuchi S. 9Б343
Takezaki Y. 9Р67
Takiguchi T. 9Л33
Takubo M. 9П8
Talalay A. 9П330
Talalay J. A. 9П330
Talalay L. 9П330
Talbert W. L. 9Б7
Talbot E. A. 9К10
Talburt W. 9Н235
Talen H. W. 9П217
Tamaki A. 9М155
Tamásouics G. 9П639
Tamikado T. 9Р45, 9Р46
Tamura Y. 9Н201
Tanaka A. 9Н6
Tanaka H. 9Н325
Tanaka K. 9Р32
Tanaka M. 9Ж82
Tanaka S. 9М148
Tanaka S. 9Н213
Tanaka T. 9Н401
Tanaka Y. 9Б635
Tanenbaum A. 9Л570
Tangen T. A. 9К200
Taniewski M. 9Л38
Tanimori S. 9Н431
Tans A. M. P. 9К111
Taras J. 9Л226
Tarassuk N. P. 9Н148
Tardif J. W. 9П449
Tarshis I. B. 9Л502
Tattrie N. H. 9Н423
Tatwawadi S V. 9Д97
Taube H. 9Б539
Tausch F. W. 9К121
Taylor A. 9Л439
Taylor B. L. 9Л317
Taylor C. H. 9К278
Taylor E. P. 9Л392
Taylor F. H. 9Б609
Taylor K. R. 9П337
Taylor M. H. 9Б260
Taylor T. E. 9Ж242
Tazima Y. 9Р83
Teach E. G. 9Ж229
Tebben A. 9Б348
Tebby J. C. 9Н499
Teeter H. M. 9Л120
Teisseire P. 9Н470
Teller W. K. 9Н503
Tench H. B. 9И287
Tenea G. 9Н350
Tera F. 9Д19
Terashima M. 9Ж290
Terkel Hy 9П568
Termansen J. B. 9Л253
Terres E. 9Л6
Terzijská D. 9Л221
Teubel J. 9М220, 9М232
Teufel H. 9Л372
Tezuka M. 9М148
Thaker K. A. 9Ж50
Thaller V. 9Ж296
Thampuran K. R. V. 9П618
Thierry T. R. 9П22
Thilo E. 9К150
Thode E. F. 9П429
Thodos G. 9М186
Thom H. 9Н280
Thom R. 9И300
Thomä O. 9Л380
Thoma R. E. 9К222, 9К224
Thomas A. C. 9Е47
Thomas C. A. 9А18
Thomas E. 9Е58
Thomas F. 9Н290
Thomas F. W. 9П332
Thomas J. 9Н175
Thomas L. D. 9П13
Thomas M. 9П521
Thomas R. M. 9Р53
Thomas S. B. 9Н114
Thompson C. E. 9М337
Thompson G. P. 9М215
Thompson J. L. 9Л429
Thompson N. S. 9Р99
Thompson T. G. 9Г119
Thompson W. H. 9И282
Thomson S. J. 9Б183
Thomson W. P. 9К161
Thornley H. C. 9М344
Thorneycroft W. T. 9М176
Thornton J. F. 9М157
Thorpe A. 9Г3
Thorpe T. 9К43
Thring M. W. 9М176
Throckmorton P. E. 9Ж132
Thuillier J. E. 9Л351
Thun O. 9И136
Thurzó G. 9Л27
Tichý V. 9К134
Tietjens O. 9И87
Tikkanen M. H. 9И249
Tipper C. F. H. 9Ж34
Tirtiaux R. 9М355
Tisler M. 9Ж201
Tobe M. L. 9В58
Todesco P. E. 9Ж146, 9Ж217
Toeniskoetter R. H. 9В76
Toivonen N. J. 9Ж269
Toland W. G. 9Л137
Toldy L. 9Л400
Tollenaar D. 9Е14
Tomimatsu T. 9Ж291
Tomiška J. 9Л151
Tomizawa C. 9Л478, 9Л480
Tommasini A. 9Л271
Toms B. A. 9Д135
Topa M. 9П624
Topurama X. 9П499
Török G. 9Н4
Török T. 9Д28, 9Д29, 9Д148
Torrents Camprubi G. 9Л200
Toscani V. 9Л438
Toth R. 9П458
Tóth Zsiga I. 9Н342, 9Н363
Touey G. P. 9Н253
Tourbier P. 9М218
Tourret R. 9М355
Towndrow E. G. 9Д119
Toy A. D. F. 9Л110
Toyama O. 9Б486
Toyama Y. 9Н401
Trägårdh U. 9К178
Traitteur H. 9П228
Tramer A. 9Б193
Trandafilov T. 9Л252
Travers J. J. 9Н433
Trawinski H. F. 9И33
Tremain A. 9П43
Treszczanowicz E. 9Л131
Trevalion P. A. 9Б437
Trick G. S. 9Р55
Tridot G. 9В24
Trier W. 9К327
Trifan D. S. 9Б131
Trifiró E. 9Н98
Tripp G. E. 9Н225
Trittler G. 9П303
Trojanowski J. 9М112
Trompler J. 9Д123
Tron F. 9Д8
Tröaken O. 9Л355
Trotman-Dickenson A. F. 9Ж29
Troyan J. E. 9К61
Truett W. L. 9П128
Tsai Tsu-yun 9Ж284
Tsao C. H. 9Л495
Tschesche R. 9Ж274

Tsuboi M. 9Б104, 9Б123
Tsuchiya T. 9Н414, 9Н416
Tsujikawa I. 9Б188
Tsukagoshi S. 9Ж252
Tsukagoshi Y. 9К272
Tsukino K. 9Б310
Tsunoda K. 9К112
Tsuruta M. 9П543
Tsuruta T. 9Р52
Tsuyauki H. 9Н400
Tudo J. 9В24
Tundo A. 9В73
Tunefors S. E. A. L. 9П378
Turkevich J. 9Б483
Turnbull J. G. M. 9И319
Turnbull J. S. 9К291
Turner R. B. 9Б332
Turunen K. 9П442
Turvey C. R. 9К160
Turvey J. R. 9Р104
Tuszyński W. 9К307
Tuttle O. F. 9Г14
Twomey D. 9Л398
Tybor I. W. 9П588
Tyczewski M. 9Н347
Tylor C. M. B. 9Ж189
Tyree S. Y. 9В26
Tyroler J. 9Г92
Tysdal E. B. 9Н503
Tzschach M. 9В20

U

Ucci P. A. 9П387
Uchitomi M. 9П614
Ueberreiter K. 9Б515
Ueda R. 9Н213
Ueda S. 9П353
Uematsu K. 9Л278
Uemura T. 9М27
Ueyama K. 9Н265
Ujhidy A. 9Л37
Ukihashi H. 9К308
Ulrich B. 9Б451
Ulrych V. 9П187
Ungnade H. E. 9Ж68
Unruh C. C. 9Л554, 9Р93
Unterman W. H. 9Л241
Unwin J. T. 9К86
Unz M. 9И210
Uras I. 9Г74
Urbach H. B. 9Л90
Urbanek H. 9Д131
Urbański T. 9Ж114
Urech E. 9Л366
Ussatschow D. N. 9Б575
Usuba T. 9И19
Utley H. F. 9К319
Uzumasa Y. 9Б311
Uzzan A. 9Н425

V

Vaccaro R. F. 9Г124
Vacek O. 9Л179
Vader F. 9Н434
Vaell R. P. 9М270, 9М278
Vagramjan A. T. 9Б575
Valdecantos Jiemenez A. 9Н65, 9Н173, 9Н181
Valenta Z. 9Ж287
Valenti G. 9Л271
Valentine R. 9И144
Vance E. 9Р82
Vandenberghe A. 9Ж186
Vandeputte J. 9Л447
Vanderhaeghe H. 9Ж184
Vandervelden F. 9И271
Van der Wee 9Б636
Van Horn M. H. 9П204
Van Loenen W. F. 9К163
Van Rooyen D. 9И166
Van Rysselberge M. 9И218
Vanstone D. T. 9П348
Van Vliet J. L. 9К213
Varady J. 9Ж317
Varcovici H. 9Л285
Varimbi J. 9Б563
Várkonyi B. 9К290
Vartanian R. D. 9П608
Vašátko J. 9Н349
Vasi I. G. 9Ж50
Vasiliev R. 9Л301, 9Л310
Vastagh G. 9Л293, 9Л298
Vasu K. I. 9К193
Vasudeva M. A. R. 9В14
Vatterodt K. 9К341
Vaughan F. R. 9Ж160
Vaughan W. R. 9Ж193
Vavrinecz G. 9Н339, 9Н340
Večeřa M. 9Д174
Večerek B. 9Е56
Večeříková V. 9Б141
Vedlich M. 9Н149
Veksli Z. 9Б217
Velímský 9П485, 9П486
Veljković S. R. 9Б295, 9Б296
Velzen J. C. V. 9Ж17
Venkataraman K. 9Л199
Verbane J. J. 9П182
Vereš 9Д173
Verghese J. 9Ж256
Vermes L. 9П628
Verzele M. 9Ж312
Veselsky J. 9Д106
Veselý V. 9Б441, 9К35
Veto S. 9Н388
Větvička J. 9Н381
Veyrie C. 9П340
Vezzosi I. M. 9В37
Vial F. 9П258
Vickers E. J. 9П273
Victor Perrin 9Н238
Vido L. 9Б317, 9Г125
Viertel O. 9П569
Vilim O. 9Б274
Vilnat J. 9Д144
Vinea E. 9П582
Vines S. N. 9Л87
Vinson L. J. 9Н433
Virkola N. E. 9П431
Virtanen A. I. 9Ж188
Virtanen O. E. 9Л388
Visnov M. 9М206
Vitagliano M. 9Н398
Vitali G. 9Ж103
Vlachovský O. 9К242
Vodehnal J. 9Л7
Vogel B. 9Л456
Vogel H. A. 9П209
Vogel P. 9П590
Vogelsong D. C. 9Р23
Vogg H. 9Б434
Voicu I. 9Н375
Voiculescu-Dioşti S. 9И306
Voinovitsch I. A. 9Д59, 9Д144
Vojta G. 9Б262
Voláková B. 9Д174
Volger J. 9Б231
Volk H. 9И335
Volkart K. 9К410
Vollrath S. 9И257
Volpi G. G. 9Б518
Vonberg H. 9П566
Vondráček M. 9Л438, 9Л440
Vondráček V. 9Г105
Vondráková Z. 9Г92
Voos W. 9К92
Vorliček J. 9И153
Vosburgh W. G. 9П570
Voss E. 9Н145
Votava V. 9Н223
Vrehen Q. H. F. 9Б231
Vries C. 9Б16
Vries H. 9Б112
Vučković S. 9И208
Vujičić I. 9Н159
Vydra F. 9В62, 9Д114

W

Waaler T. 9Ж202
Wadachi Y. 9И327
Waddington T. C. 9Б91, 9В18
Wadswarth F. T. 9Л135
Wafia Asker 9Ж204
Wager R. 9И294
Wagner G. 9Б55
Wagner H. 9Л331
Wagner M. 9М353
Wagnerowski K. 9Н367
Wahl E. 9И198
Wahlström B. 9П494
Wahlström I. 9Б17
Wahrenholz H. G. 9Л577
Wainai T. 9М81
Wajda E. S. 9Б247
Wakabayashi S. 9Д190
Waki T. 9Ж262
Wald M. M. 9М283, 9М285
Walden E. O. 9М228
Walker A. P. 9Н456
Walker G. H. F. 9Л181
Walker I. F. 9М348
Walker S. 9К392
Wall G. P. 9К10
Wallace W. N. W. 9Л521
Waller H. 9Н285
Waller R. C. 9П338
Wallis R. F. 9Б174
Walmsley D. 9К10
Walsh J. F. 9Б218
Waltenberger-Razniewska M. 9В41
Walter A. T. 9М380
Walter M. 9Л394
Walter W. 9Ж18
Walther H. 9И37
Walton E. 9Л412
Walz K. 9К403
Wälzholz G. 9И301
Wang Chin-chin 9Ж284
Wanior G. 9К237
Want C. M. 9Р75
Ward H. K. 9Д132
Ward W. T. 9Б561
Waring G. E. 9Н341
Warris B. 9К400
Warshaw I. 9Б377
Wartenweiler M. 9Н121
Wasicky R. 9Л314
Wasicky R. 9Л314
Wassermann G. 9И163
Watanabe K. 9Ж100
Watanabe T. 9Н75
Waters R. F. 9К146
Waters R. M. 9Л68
Watrous R. M. 9И342
Watson G. 9Л152
Watson G. M. 9Б561
Watson H. R. 9В46
Watson R. K. 9Б278
Watson W. B. 9М362
Watt G. W. 9В33
Watt P. R. 9Е55
Watts R. E. 9Б298
Way J. W. 9Л22
Weakley T. J. R. 9Р14
Weaver C. F. 9К222, 9К224
Weaver L. J. 9Л129
Weaver O. 9Ж55
Webb A. 9Н304
Webb H. W. 9Д119
Webb R. J. 9П466
Webb W. P. 9М323
Weber C. W. 9И140
Weber F. 9П252
Weber K. 9Б517
Weeks L. E. 9К131, 9М326
Weg K. R. 9А36
Wegman R. F. 9П94
Wehrli W. 9Л214
Weickmann A. 9Л187
Weil J. L. 9Б22
Weilheim E. 9П545
Weinberg B. 9Н216
Weinberg E. L. 9Л114
Weingarten H. 9Ж28
Weinstein G. 9Л223
Weinstein N. E. 9Н234
Weinstein M. S. 9И321
Weintraub R. L. 9Л534
Weisman J. 9И34
Weiss J. 9Б513, 9Б522
Weiss K. 9Ж78
Weiss R. 9Ж173
Weissman S. 9Б357
Weissman S. I. 9Б108
Weisz P. B. 9Б504
Weitz H. M. 9П135
Welborn J. Y. 9К407
Weldin T. D. 9П265
Wells R. A. 9К29
Welsh H. L. 9Б84
Wender I. 9Б143
Wenger F. 9Р56
Wenger P. E. 9Д20
Wenger W. J. 9М149
Wenk E. 9Г24
Wenkert E. 9Ж108
Werber G. 9Ж129
Werbliński W. 9П310
Werner G. 9Л65
Werner L. H. 9Л379
Werntz J. H. 9М316, 9М317
Werrell H. 9П110
West A. S. 9Л472, 9Л474
West F. W. 9П292
West I. 9Л510
West P. W. 9Д8
West T. S. 9Д69
Westfried F. 9И28
Westrum E. F. 9Б322
Wetterau W. F. 9Л407
Wettern E. F. 9К402
Wettstein A. 9Л421, 9Л435
Weyermuller G. 9И195, 9П14, 9П39, 9В242
Weygand F. 9Ж303
Whaley F. R. 9Л102
Wheeler D. D. 9Л159
Wheeler H. K. 9М360
Wheeler O. H. 9Б98, 9Б99
Wherry T. C. 9И127
Whitby G. S. 9П293
White J. A. 9В18
White J. G. 9Б145
White H. J. 9И352, 9П60
White W. H. 9Б247
Whitehurst H. B. 9К350
Whiting M. C. 9Ж296
Whitmore E. T. 9Н296
Whitney R. M. L. 9Н167
Whittaker E. J. W. 9Б139
Whittfield G. H. 9Л143
Wiacek K. 9К67
Wibberley K. 9Л273
Wichterle O. 9Р28
Wieczorkowski Z. 9К334
Wiedling T. 9Б19
Wieduwilt H. 9Л338
Wiegmann J. 9К233
Wiemann J. 9Л67
Wiesendanger H. U. D. 9Е20
Wiesner K. 9Ж287
Wigert H. 9Ж187
Wiggins T. A. 9Б35, 9Б124, 9Б125
Wilbur A. C. 9Е37
Wilcoxen C. H. 9Л63
Wilcoxon F. 9Л479
Wildegger J. 9П385
Wilenitz I. 9И180
Wiley P. F. 9Ж55
Wiley R. H. 9Ж63
Wiley R. M. 9П127
Wilhelmsen P. C. 9М314
Wilke G. 9Л124, 9Л125
Wilkinson G. 9Л127, 9Р63
Wilkinson G. R. 9Л283
Wilkinson K. L. 9Б385
Wilkinson M. K. 9Б240
Wilkinson P. A. 9Н499
Will G. 9Б164
Willart S. 9Н126
Willems J. 9Ж186
Willert G. 9М224
Willett J. E. 9Ж241
Williams A. C. 9К33
Williams C. J. 9Ж133
Williams C. R. 9П571
Williams D. 9Н464
Williams Z. G. 9Л137
Williams R. 9Б586
Williams R. B. 9М150
Williams R. J. P. 9Р14
Williamson F. 9П472

Williamson H. 9П411
Willis B. L. 9П44
Willis C. J. 9Ж225
Wilson A. D. 9Е48
Wilson A. W. 9П445
Wilson C. L. 9Д108, 9Ж133
Wilson H. G. 9Л494
Wilson H. L. 9П342
Wilson J. D. 9Р14
Wilson J. W. 9П436
Wilson M. W. 9П341
Wilson R. T. 9М286
Wilson W. 9Б349
Wilson W. A. 9М289
Wimberley J. W. 9Б275
Wimmer J. 9Л70
Wincel H. 9Б431
Windgassen R. J. 9Ж118
Wing W. T. 9Л263
Wingfield H. N. 9Ж301
Winkelmann F. 9Н136
Winkler H. 9Б576
Winter G. O. 9Н372
Winterfeld K. 9Ж158
Wintergerst S. 9П35
Winters W. F. 9П329
Wintringham A. B. 9Л115
Wirtanen M. 9К329
Wirth C. M. P. 9Л316
Wise C. T. 9И274
Wisenberger E. 9Д66
Wismer-Pedersen J. 9Н168
Witek S. 9Л18
Witkowski I. 9П369
Witmer F. J. 9Д167
Wittig F. E. 9И131
Wittmann G. 9К47
Wix G. 9Л431
Władzińska R. 9Н287
Wnekowa Z. 9Н322
Wodtcke F. 9К150
Woerth L. 9Л223
Woessner D. F. 9Б276
Woessner H. N. 9П347
Wohlers H. C. 9Е26
Woidich H. 9Н41
Wójciak W. 9Б642
Wójciak Z. 9Л308
Wojciechowski J. 9М111
Wójcik J. 9В72
Wojtkiewicz-Matenko B. 9М7
Wolf A. V. 9Г111
Wolf D. E. 9Л335
Wolf K. H. 9Ж135
Wolf R. 9Б87
Wolfe R. A. 9И360
Wolff E. A. 9П205
Wolff R. E. 9Ж251
Wolfhard H. G. 9Б459
Wolft I. A. 9Н391
Wollan E. O. 9Б240
Wolstein F. 9К87
Wolstenholme W. E. 9П74
Wood C. 9Б218
Wood L. 9П393
Wood P. R. 9Д156
Wood S. E. 9Б357
Woodford F. W. 9К84
Woodward A. E. 9Р40
Woolf C. 9Л69
Workman M. 9Н70
Wotring A. W. 9Е16
Wowk A. 9Л226
Wrezel A. 9Н362
Wright F. J. 9Б350
Wright O. L. 9М337
Wright R. 9Ж189
Wrigley A. N. 9Л19
Wroński M. 9Б449, 9Д177
Wu J. 9Е41
Wuhrmann H. 9Л566
Wuhrmann J. J. 9Н40
Wultsch F. 9П457, 9П459
Wunderlich H. 9Л386
Wuolijoki E. 9Ж269
Wyatt I. J. 9Л468
Wyllie P. J. 9Г14, 9Г34
Wymore C. E. 9В69
Wynne-Jones W. F. K. 9Б567
Wysocka J. 9К67

Y

Yajima H. 9Ж305
Yajima M. 9П573
Yakimac A. A. 9Е62
Yale H. L. 9Л454
Yamabe T. 9Б635
Yamada A. 9Ж285
Yamada F. 9Р106
Yamada K. 9П555
Yamada S. 9М83, 9М84
Yamashina H. 9Л480
Yamauchi J. 9Р52
Yanagiya K. 9Л30
Yanagizawa T. 9Л574
Yates P. 9Ж264
Yeakey R. A. 9К26
Yen Kun-yieng 9Л246
Yersin A. F. 9П493
Yocom J. E. 9И350
Yocom K. H. 9И94
Yokota T. 9Л319
Yokoyama M. 9Р106
Yokoyama Y. 9Д145
Yoneda K. 9Б465
Yonemitsu O. 9Ж290
Yonezawa T. 9Б424
Yoshida K. 9Ж169
Yoshida M. 9Ж156
Yoshimura H. 9Ж287
Yoshimura T. 9Б49
Young D. 9Б196
Young D. C. 9Л159
Young E. H. P. 9Л365
Young J. A. 9Ж242
Young L. 9Б583
Young R. K. 9И7
Youngkin F. G. 9Б144
Youngs C. G. 9Н395
Yurow H. W. 9Д164

Z

Žáček H. 9Л272
Zachau H. G. 9Ж307
Zádor G. 9К52
Zagrodzki S. 9Н358, 9Н359
Zahn H. 9Ж306
Záhorovský S. 9П168
Zahradnik L. 9Г92
Zahradnik R. 9Б47
Zajíček L. 9П288
Zakar P. 9М183, 9М184
Zalessky Z. 9Д59
Zalwert S. 9В72
Zamfirescu M. 9П478
Zaorska ,H. 9Н358
Zarea S. 9И16
Zastera A. 9И203
Zathurecký L. 9Л251, 9Л276
Zawadzki A. 9К334
Zeegers-Huyskens T. 9Б133
Zeiss H. 9Ж226
Zeleny L. 9Н21
Zeller P. 9Н495, 9Н496
Zellnik H. E. 9И50
Zeman M. 9И338, 9П234
Zickendraht C. 9Л212
Ziegler M. 9К106
Zieliński A.Z. 9Ж23
Ziemba J. V. 9Н317
Ziemba V. F. 9Д132
Zigman P. 9Б312
Zimmer H. 9Ж212
Zimmer K. 9Д28, 9Д29
Zimmerman W. B. 9Б192
Zimmermann F. J. 9М143
Zimmerschied W. J. 9К153
Zinman W. G. 9Б428
Zinner H. 9Ж187
Zinsser F. 9Л255
Zisman W. A. 9Р38
Živanović M. D. 9Б248
Žižka J. 9Л103
Zlámal Z. 9И101
Zlotowski I. 9Б431
Zöllner G. 9Л298
Zuiderweg F. J. 9И66
Zukor L. J. 9П358
Zurini M. 9Л173
Zutter H. 9Л332
Zvonař V. 9П235
Zwanzig R. W. 9Б175
Zweifel G. 9Ж211
Zweig G. 9Н239
Zwicker U. 9И155

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРСКИХ СВИДЕТЕЛЬСТВ СССР

№ свидет.	номер реф.	№ свидет.	номер реф.	№ свидет.	номер реф.	№ свидет.	номер реф.	№ свидет.	номер реф.	№ свидет.	номер реф.
115961	9Л561	125565	9Л176	127655	9Л74	128963	8Н491	129770	9Л184	130628	9Н500
122749	9Л106	126484	9Л168	128007	9К96	129034	9М266	129775	9М343	130879	9К105
123526	9Л111	126490	9Л51	128016	9Л49	129038	9Д38	129872	9М365	130884	9Л104
123529	9Л107	126494	9Л73	128456	9Л145	129137	9Н382	130032	9П601	130889	9Л109
124432	9Л171	126496	9Л177	128536	9К301	129193	9К59	130041	9Л130	131130	9Д126
124863	9К417	126879	9Н492	128458	9К356	129428	9Л530	130331	9К357	131523	9М364
125237	9И99	126980	9К79	128586	9Н502	129603	9Н331	130492	9И145	131540	9Д153
125253	9Л196	127234	9М134	128607	9П331	129649	9К162	130496	9К95	131741	9М136
125547	9М294	127246	9И90	128721	9К358	129651	9Н494	130497	9К89	132007	9Л528
125548	9Л98	127249	9Л56	128781	9К303	129653	9Л75	130500	9К97	132627	9К83
125551	9К100	127518	9М363	128828	9Н329	129654	9Л144	130517	9Л121	132629	9Л101
125553	9Л89	127647	9Л57	128853	9К205	129655	9Л231	130518	9Н493	132630	9Л53

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Adhesive Tapes Ltd 9П344
Aerrprojects, Inc. 9И94
oAi Liquide Soc. Anon pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés G. Claude 9К113, 9К117, 9Л118, 9П129
Akkumulatorenfabrik Dr. L. Jungfer 9П214
Allen and Hanburys Ltd. 9Л392
Allied Chemical Corp. 9Л69, 9Л92, 9Л138
Allied Chemical & Dye Corp. 9П272
American Can Co 9Л289
American Chicle Co. 9Н504
American Cyanamid Co. 9Л113, 9Л191, 9Л387, 9П212, 9П271, 9П505, 9П606, 9П608
American Messer Corp. 9К112
American Oil Co. 9Л135, 9Л136, 9М360
American Viscose Corp. 9П394
Appareils et Evaporateurs Kestner 9К126
APV Co Ltd 9Н231
Arient J. 9Л81
Aries R. S. 9Л190
Armstrong Cork Co. 9П163, 9П281
Aschaffenburger Zellstoff werke Akt. Ges 9Л416
Aspro-Nicholas Ltd. 9Л532
Associated Ethyl Co. 9Л198
Asta-Werke A. G. 9Л345
Bach H. 9К164
Badische Anilin-& Soda-Fabrik A. G. 9И105, 9К167, 9Л77, 9Л91, 9Л187, 9Л215, 9Л224, 9М336, 9П135, 9П136
Baker Castor Oil Col 9Л80
Balajka B. 9И100
Bataafsche Petroleum Maatschappij, N. V. de 9М313
Baxter Labs, Inc. 9Н334

Bélík E. 9Л437
Bělorovský I. 9И98
Belverge P. H. C. 9К415
Benckiser Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik 9П600
Beranová D. 9П156
Bergwerksverband G. m. b. H. 9К58, 9М142
Berthier M. 9П264
Berthier R. M. 9К416
Bjorksten Research Labs, Inc. 9П202
Bodin, Girin & Cie 9П191
Boehringer C. F. & Soehne G. m. b. H. 9Л442, 9Л443
Boehringer C. H. Sohn 9Л380
Borden Co. 9Н239
Boutin M., Davivier C. 9К45
Braunschweigische Maschinenbauanstalt Akt. - Ges. 9П507
British Nylon Spinners Lkd 9Н464
British Oxygen Research and Development Ltd 9К116
British Petroleum Co. Ltd 9М352
Budapesti Kénsavgyár 9К52
Buser K. 9Л146
California Research Corp. 9Л137, 9М288, 9М319, 9М320, 9М323, 9М332, 9М354
Callery Chemical Co. 9Л174
Cameron A. E. 9К359
Canadian International Paper Co. 9П392
Caribonum Ltd. 9Л220, 9П506
Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 9Л355
Celanese Corp. of America 9П147, 9П161, 9П165
Central Electricity Generating Board 9И369
Centre National de la Recherche Scientifique 9Л67
Chabal C. & Cie 9И310
Chalkley L. 9Л563
Chemiewerk Homburg Akt. Ges. 9Л347
Chemische Industrie G. m. b. H. 9К103
Chemische Werke Albert 9К102
Chemische Werke Hüls Akt. Ges. 9Л122, 9М268, 9П131
Chemische Werke Witten G. m. b. H. 9Л156
Chemstrand Corp. 9П381, 9П387
Crimie et Atomistique 9Л364
Chlorator G. m. b. H. 9И307
Ciba Akt. Ges. 9И104, 9Л212, 9Л164, 9Л165, 9Л193, 9Л366, 9Л376, 9Л378, 9Л382, 9Л421, 9Л448
Ciba Pharmaceutical Products, Inc. 9Л334, 9Л341, 9Л363, 9Л379
Cie Française des Matiéres Colorantes 9Л167, 9Л210, 9Л211, 9Л213, 9Л219, 9Л223
Cie Générale d'Electricité 9П340
Culag-Chemie Akt. Ges. 9Л354
Cimments de la Porte de France, Soc. 9К418
Coal Industry Ltd 9И144
Cocker Chemical Co. 9Л152
Colgate-Palmolive Co. 9Н460, 9Н462
Columbia-Southera Chemical Corp. 9И315, 9К42, 9К136, 9К168
Combustion and Explosives Research, Inc., 9К349
Commissariat à l'Energie Atomique 9К38, 9К44
Commonwealth Engineering Co of Ohio 9П397
Continental Oil Co. 9М337
Corning Glass Works 9К348
Courtaulds Ltd. 9П609
Dennison Manufacturing Co. 9П503
Devost M. L. 9П139
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin 9К150
Deutsche Edelstahlwerke Akt. Ges. 9П193
Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt 9Л88
Deutsche Shell Akt. Ges. 9Л170, 9М366
Diamond Alkali Co. 9К73
Distillers Co. Ltd. 9Л55
Dow Chemical Co. 9К31, 9К159, 9Л68, 9Л147, 9Л148, 9Л159, 9П127, 9П266
Dow Corning Corp. 9П203
Drexler S. 9И314
Duck ham A. and Co. Ltd 9М338
Du Pont de Nemours E. I. and Co. 9К75, 9К101, 9Л87, 9Л105, 9Л158, 9Л183, 9Л525, 9Л567, 9Л568, 9М316, 9М348, 9П128, 9П130 9П151, 9П152, 9П176, 9П182 9П207, 9П265, 9П376, 9П388 9П649
Duxon T. R. 9Н333
Dvořák J. 9П149
Dynamit Akt. Ges. 9П183
Eagle-Picher Co. 9К84
Eastman Kodak Co. 9Л86, 9Л97, 9Л554, 9Л562, 9Л571, 9Н253, 9П126, 9П204, 9П374, 9П375
Eau et Assainissement 9И309
Edison Swan Electric Co. Ltd. 9П194
Egyesült Gyogyszer es Tapszergyar, Gyógyszeripari Kuta-tò Intezet 9Л400
Eisenwerke Kaiserslautern 9К354
Elemelt Ltd 9К340
Elgin National Watch Co. 9М350
Emr A. 9Л185
Eprova Akt. Ges. 9Л332
Esso Research and Engineering Co. 9Л112, 9Л117, 9Л161, 9М276, 9М282, 9М287, 9М292, 9М331, 9М333, 9М345, 9М346, 9П137, 9П270, 9П275, 9П342, 9П346
Esso Standart soc anon française 9М355
Esteban Gomez I. 9И312
Etat Francais, Ministre de la Défense Nationale, 9К27
Etat Français, Secrétaire d'Etat á la Défense nationale 9Л64, 9П509
Ethicon, Inc. 9Л333
Ethyl Corp. 9Л115, 9Л116, 9Л123, 9Л149, 9М312
Ets. Bauchet & Cie 9Л566
Ets C. Berger & Cie 9Н337
Fabrication des Produits Asphaltoid Soc Anon 9К425
Fahlberg-List Chemische und Pharmazeutische Fabriken 9Л338
Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 9К107, 9К355, 9Л141, 9Л172, 9Л175, 9Л189, 9Л216, 9Л217, 9Л222, 9Л344, 9Л348, 9Л362, 9Л467, 9Л523 9Л524, 9М36, 9П181, 9П197
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. 9Л225, 9Л331, 9Л361, 9Л461, 9Л535, 9Н461, 9П385
Ferro Corp. 9Л556
Firestone Tire & Rubber Co. 9П278
Forse Corp. 9Н469
Försvarets Forskningsanstalt 9П190
Franc J. 9Л155
Freudenberg C. K. 9Н247
Fritzshe E. 9П391
Frommelt H. 9П377
Frutiger F. 9Л578
Garrett Corp. 9К114, 9К115
Gas Machinery Co. 9М274
Geigy Co Ltd 9М351
Geigy L. R. Akt. Ges. 9Л228, 9Л229, 9Л351, 9Л372—9Л374, 9Л389, 9Л398
General Aniline & Film Corp. 9Л226, 9П558, 9Л564, 9М265, 9П603, 9П605
Genaral Electric Co. 9К342, 9Н229, 9П146
General Foods Corp. 9Н233
General Mills, Inc. 9П398
General Motors Corp. 9И93
Gewerkschaft Baden 9К80
Giladi J., Rajzman F., Cohen I. 9И95
Giovanni H. 9М138
Glaxo Labs Ltd 9Н499
Glidden Co. 9П504
Glinka C. 9М300
Goodrich B. F. Co. 9П333, 9П341, 9П602
Goodyear Tire & Rubber Co. 9П329, 9П338
Government of Burma 9П498
Gulf Oil Corp. 9М315, 9М318, 9М329, 9М330
Gulf Research and Development Co. 9М293
Guyot S., dit Saint-Maur 9К421
Gyógyszeripari Kutató Intèzet 9Л430, 9Л431
Haase J. 9Л178
Hagberg C. S. O. 9Е63
Hajek K. 9П604
Hamon M. 9И97
Harbens Ltd. 9П395
Hardman & Holden Ltd 9П175
Harris B. R. 9Н248, 9Н249
Harshaw Chemical Co. 9К81
Hartman & Braun Akt. Ges. 9И143
Harvel Research Corp. 9Л52
Hastrop W. T. 9К302
Heitz A. 9П195
Hercules Powder Co. 9П162, 9П500
Hoffmann-La Roche F. & Co. Akt. Ges. 9Л79, 9Л368, 9Л394, 9Л402, 9Л409, 9Л413, 9Н495, 9Н496
Hooker Chemical Corp. 9М361
Horák V. 9Л369
Houdry Process Corp. 9М267
Hronský K. 9Н501
Hrorek M. 9П599
Imhausen Werke G. m. b. H. 9Л156, 9Л157
Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd 9И141, 9Л521
Imperial Chemical Industries Ltd. 9Л58, 9Л66, 9Л143, 9Л154, 9Л166, 9Л180, 9Л181, 9Л365, 9Л381, 9Л395, 9Л439, 9М324, 9П273, 9П335, 9П372, 9П386, 9П389, 9П393, 9П645
Inizan A. 9Н246
Institut Français du Pètrole des Carburants et Lubrifiants 9М277, 9М304, 9М356
Instytut Chemii Ogólnej 9Л131
Interchemical Corp. 9П276, 9П280
International Minerals & Chemical Corp. 9К91, 9К128, 9Л340
Inventa Akt. Ges. für Forschung un Patentverwertung 9Л62
Ionics, Inc. 9К74, 9П138
Ions Exchange & Chemical Corp. 9Л555
Jacques J.-A. 9Л417
Jacguin D. M. 9П646
Jenaer Glaswerk Schott & Gen. 9К344, 9К345
Johnson S. C. Inc. 9П159
Kaiser Aluminum & Chemical Corp. 9К163
Kali-Chemie Akt. Ges. 9К77, 9К78, 9К85, 9К87, 9К99, 9К152
Kaolin G. Co. 9К293
Katz A. 9Л410
Kaufmann H. P. 9П290
Kellogg M. W. 9К155, 9К156, 9М275, 9М279
Kendall Co. 9П205
Kerhoas L. Y. 9П188
Kienle and Co. 9П289
Kodak Soc. Anon. 9Л559
Komline-Sandrson Engineering Corp. 9И316
Kotásek Z. 9П647
Krajča J. 9Л95
Kratochvìl A. 9П178
Kučera E. 9П648
Kühnhanß G. 9М353

Lääke Oy 9Л388
Labs Français de Chimiothérapie 9Л390
Lactissa Soc. Anon. 9H241
Ladouce P. D. 9H459
Laing J. & Son Ltd 9K424
Lakeside Labs., Inc. 9Л367
Laporte Chemicals Ltd 9K86
Latour P. 9Л83
Lendvai A. 9H230
Lenorák F. 9П400
Lessiau J. 9M37
Lever Brothers Co. 9H465
Licentia Patent-Verwaltungs G. m. b. H. 9K93
Lilly E. and Co. 9Л383
LIPHA 9Л459
Lockheed Aircraft Corp. 9П332
L. O.F. Glass Fibers Co. 9K351
Loken B. 9Л424
Lonica, Inc. 9K94
Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken 9K92
LubriZol Corp. 9M358
Ludewig H. 9H232
Lummus Co. 9M291
Lux H. 9K104
Magyar Åsványolaj ės Földgàz Kìsèrleti Intèret 9Л65
Manning J. A. Paper Co., Inc. 9K215
Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chaunyge Cirey, 9K32, 9П166
Marek O. 9П148
Marion L. 9П286
Marval E. 9Л179
Matoušek M. 9K423
Merck & Co.Inc. 9Л335, 9Л412, 9Л418—9Л420, 9Л422, 9Л533
Merkes R. 9П145
Metal Hydrides Inc. 9K76
Metallges. Akt. Ges. 9K420, 9Л132, 9M137
Metal & Thermit Corp. 9K41, 9Л114
Meyer R. 9П184
Mid-Century Corp. 9Л134
Mikes J. 9П155
Miles Labs, Inc. 9H332
Minnesota Mining and Manufacturing Co. 9П292, 9П502
Mišek T. 9И102
MLLK Corp. 9П345
Molho, D arius 9Л520
Monsanto Chemical Co. 9K131, 9Л129, 9Л349, 9Л526, 9M309, 9M326, 9П208, 9П282, 9П334, 9П337
Morren H. 9Л385
Murray H. D. 9Л569
Mydlil J. 9Л182
Nalle G. S., Jr. 9П125
National Cach Registe Co. 9Л572
National Lead Co. 9K296
National Research Development Corp. 9Л163, 9Л444
Neumann J. 9Л162
Nichols Engineering and Research Corp. 9П508
Nobel-Bozel 9Л82
Novák J. 9П213
Novák J. V. A. 9И142
Nussberger J. 9П160, 9П167
Oláh G. 9П133
Olin Mathieson Chemical Corp. 9K61, 9Л61, 9Л84, 9Л90, 9Л432, 9Л447, 9Л454, 9M325, 9П373
Österreichische Stickstoffwerke Akt. Ges. 9Л350
Owens-Corning Fiberglas Corp. 9K350
Oxy-Catalyst, Inc. 9K151
Ozalid co. Ltd. 9Л218, 9Л570
Parke, David and Co. 9Л384
Parke, Davis & Co. 9Л433
Patent and Licensing Co. 9M308
Patent-Freuhand-Ges. 9K341
Pelzer H. 9E61
Permachem Corp. 9Л460
Peterlite Products Ltd 9П124
Pethrick S. R. 9M349
Petrochemicals Ltd. 9Л100
Petrolite Corp. 9Л195
Pierre Vidal 9H245
Pitra J. 9Л411
Pittsburgh Plate Glass Co. 9П170
Pflaumer A. E. 9П211
Pfleger R. 9Л194
Pharma-Craft Co., 9H503
Phillips M. A. 9Л527
Phillips Petroleum Co. 9K125, 9K160, 9Л50, 9Л93, 9Л188, 9M264, 9M286, 9M297, 9M298, 9П274
Phoenix Gummiwerke 9П164
Pittsburgh Plate Glass Co. 9K352, 9П209, 9П277, 9П279
Plesek J. 9Л119
Pneumatiques & Caoutchouc Manufacturè Kleber-Colombes 9П179
Polyplastic 9П185
Potasse et Engrais Chimiques 9K129
Poudreries Rèunies de Belgique Soc. An 9Л531
Princeton Labs, Inc. 9Л452
Prochazka J. 9M305
Pure Oil Co. 9M301, 9M302, 9M334
Ravensberg Gmb H9Л343
Recherches & Documentation Chimiques 9Л78
Recherches et Techniques Appliquèes 9Л342
Reichhold Chemicals, 9П269
Reichstein T. 9Л435
Research Corp. 9Л160
Rhovyl 9П382, 9П383
Rice F. O. 9E60
Richfield Oil Corp. 9Л153
Rieck G. 9П201
Roe and Co. Ltd A. V. 9И139
Rohm &Haas Co 9Л108, 9П158, 9П199
Ruhrchemie Akt. Ges. 9Л60 9Л94, 9Л128
Rusche H. 9K419
Rush J. A., Hodges G. H., Brest A. 9M307
Russell Manufacturing Co. 9П339
Russell W. S. 9K213
Rust J. B. 9П607
Rzymkowski J. 9Л565
Sandoz Akt. Ges. 9П91, 9Л405
Schade H. 9Л169
Schering Corp. 9Л428, 9Л529
Schindler J. & Co. 9П180
Schulze H. 9Л192
Screen Engineering Co. 9Л553
Searle G. D.& Co. 9Л375, 9Л423, 9Л426, 9Л427, 9Л434
Seiter F. 9П171
Selectochimica Lautenberg Soc. Anon. 9Л173
Semtex Ltd. 9П343
Seymour Foods, Inc. 9H250
Shell Development Co. 9Л48, 9Л63, 9Л186, 9M283—9M285, 9П174
Shell Oil Co. 9M314
Shell Research Ltd. 9M341
Siegfried Akt. Ges. 9Л336
Siemens & Halske A. G. 9K297
Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges. 9И103, 9H240
Simoniz Co. 9П284
Sinclair Refining Co. 9K157, 9M362
Smith T. J. Ltd 9П206
Smrž R. 9K134
Snyder J. P. 9Л71
Soc. Alfa Laval 9H242
Soc. Civile Laffort Frères 9Л72
Soc. Indatom 9И367
Soc. Lorraine de Laminage Continue Sollac 9M306
Socony Mibil oil Co. Inc. 9K154, 9M269, 9M272
Soc. des Produits Chimiques de Berzons 9Л227
Soc. Rhodiaceta 9П390, 9П404
Soc. Sacic Pirelli 9П189
Soc. Union Chim. Belge, 9M357, 9П134, 9П169
Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 9Л150, 9Л371, 9Л391, 9Л399, 9Л401
Soc. Verriére de la Brie & du Bugey 9K346
Solvic Soc. Anon. 9П140
Sponcel Ltd. 9П399
Sporlan Valve Co., Inc. 9K166
Standard Oil Co. 9K153, 9K158, 9K161, 9Л99, 9Л133, 9M289, 9M310, 9M342
Steatit-Magnesia A. G. 9K298
Steinert R. 9П379
Stepanek J. 9Л96
Sterling Drug, Inc. 9Л337, 9Л393, 9Л407, 9M143
Stockholms Superforsfat Fabriks AB. 9П378
Stratford Engineering Corp. 9И313
Strauss S. W. 9K216
Strong, Cobb, Inc. 9Л458
Studiengesellschaft Kole m. b. H. 9K82, 9Л124, 9Л125
Sun Oil Co. 9Л54, 9M271, 9M299, 9M303, 9M328
Svenska Skifferolje AB, 9M135
Svoboda V. 9Л221
Swift & Co. 9H244
Szerves Vegyipari ės Műanyagipari Kutató Intèzet 9П142
Szretkovits G. 9Л59
Sztanko L. 9M359
Talalay J. A. 9П330
Tanins Rey Soc. Anon. 9П172
Texaco Inc. 9M322, 9M335, 9M347
Thiokol Chemical Corp. 9K90
Tilburg J. van 9И308
Tomiška J. 9Л151
Torrimetal Trust Reg. 9M311
Uclaf 9Л404, 9П210
Ulmer L. 9П287
Ulrych V. 9П187
Unilever Ltd 9H458
Union Carbide Corp. 9Л102, 9Л139, 9Л230, 9П141, 9П200, 9П380
Union Oil Co of California 9K60, 9M270, 9M278
United Gas Industries 9И368
U. K. Atomci Energy Authority 9K29, 9K30, 9K36, 9K40, 9K43, 9M295
Universal Oil Products Co. 9Л140, 9M273, 9M290, 9M339, 9H335, 9H463, 9П152
Upjohn Co. 9Л425, 9Л429
USA, Secretary of Agriculture 9Л120, 9H234, 9H235
USA, Secretary of the Army 9Л534
USA, Secretary of the Interior 9K295
USA, Secretary of the Navy 9И311, 9K214, 9Л436
USA, Secretary of War 9M327
USA, Atomic Energy Commission 9И140, 9K33, 9K34, 9K37, 9K39, 9K217
US Rubber Co. 9Л85
U. S. Vitamin Corp. 9Л370
U. S. Vitamin and Pharmaceutical Corp. 9Л353, 9Л408
Vanderbilt R. Co., 9П501
Vendramini D. 9П177
Vereinigte Aluminium-Werke Akt. Ges. 9K353
Větvička J. 9H381
Victor Chemical Works 9Л110
Vogel B. 9Л456
Vogt & Co., 9H497
Wacker-Chemie 9K165, 9Л70
Wagner G. Fa 9П173
Wakefield C. C. Ltd 9M344
Waldheim A. 9Л330
Wasag -Chemie 9Л577
Wellens E. 9И96
Wilkinson G. 9Л127
Wunderlich H. 9Л386
Yakimac A. A. 9E62
Yorkshire Tar Distillers Ltd. 9M132
Záhorovský S. 9П168
Zajiček L. 9П288
Ziegler M. 9K106
Zižka J. 9Л103
Zlámal Z. 9И101
Zonolite Co. 9K141

2(24)

anya-
ЭП142

ЭП172
М335,
9К30

9М311

Л402,
П200,

fornia

9Н368

К29,
9К43,

Co.
М339.
9Л429
ulture

Army

nterior

Navy
9М327

9К33,
9К217

9Л379
maceu-
9Л408
9П501

Werke

9Л110

9Л70
9М344

ers Ltd.

Müanya-
et 9П142

. 9П172
9М335,

p. 9К90
8

9М311

9Л102,
9П200,

lifornia
8
9И368

К29,
9К43,

s Co.
9М339.
53
9Л429
culture
5;
Army

nterior

Navy
5
9М327

9К33,
9К217

9Л370
maceu-
9Л408
9П501

Verke

9Л110

9Л70

9М344

Ltd.

X

AU

M

M

CHE

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

REFERATIVNYI ZHURNAL

INSTITUTE OF SCIENTIFIC INFORMATION, ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

Editorial Office: Moscow D-219, Baltijskaja ulitza, 14

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 25/IV-1961 г. Тираж 2860 Формат бумаги 84×108[1]/[16]
Зак. 1691 Печ. л. 68,88 Бум. л. 21 Уч.-изд. л. 129,4

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 4 р. 05 к.